

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**MEZCLAS MECANOCRÓMICAS DE FENILENVINILIDEN
BISQUINOLINAS CON POLÍMEROS Y EL ESTUDIO DE SUS
PROPIEDADES ÓPTICAS**

PRESENTA:

M.C. ARTURO ROMÁN VÁZQUEZ VELÁZQUEZ

TESIS

EN OPCIÓN PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN INGENIERIA DE MATERIALES

CD. UNIVERSITARIA

DICIEMBRE 2013

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**MEZCLAS MECANOCRÓMICAS DE FENILENVINILIDEN
BISQUINOLINAS CON POLÍMEROS Y EL ESTUDIO DE SUS
PROPIEDADES ÓPTICAS**

PRESENTA:

M.C. ARTURO ROMÁN VÁZQUEZ VELÁZQUEZ

TESIS

**EN OPCIÓN PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR
EN INGENIERIA DE MATERIALES**

CD. UNIVERSITARIA

DICIEMBRE 2013

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis "MEZCLAS MECANOCRÓMICAS DE FENILENVINILIDEN BISQUINOLINAS CON POLÍMEROS Y EL ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES ÓPTICAS", realizada por el alumno ARTURO ROMÁN VÁZQUEZ VELÁZQUEZ, con número de matrícula 1537600, sea aceptada para su defensa como opción al grado Doctor en Ingeniería de Materiales.

El Comité de Tesis



Asesor

Dra. Sofia Vázquez Rodríguez



Co-asesor

Dr. Virgilio A. González González



Revisor

Dra. Selene Sepúlveda Guzmán



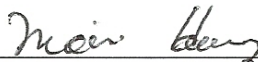
Revisor

Dra. Rosa A. Vázquez García



Revisor

Dra. Ivana Moggio



Vo.Bo.

Dr. Moisés Hinojosa Rivera

Subdirector de la División de Estudios de Posgrado

San Nicolás de los Garza, N. L. Diciembre 2013

DEDICATORIA

A Dios quién supo guiarme por el buen camino, dándome fortaleza para seguir adelante y no ceder en los problemas que se presentaban, enseñándome a afrontar las adversidades, sin perder nunca la dignidad ni decaer en el intento.

A mi familia, por su apoyo, ayuda, amor, comprensión y sacrificio en todo este tiempo, ya que gracias a ustedes he logrado llegar hasta aquí y convertirme en lo que soy.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por la beca otorgada para la realización de estos estudios de Doctorado. Además, por el apoyo recibido al Proyecto de Investigación de Ciencia Básica 106176.

A la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la Universidad Autónoma de Nuevo León, por permitirme realizar mis estudios de Doctorado en esta institución.

Al Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología de la Universidad Autónoma de Nuevo León, por las facilidades prestadas para la realización del trabajo experimental de este proyecto.

Al Espacio Común de Educación Superior – Santander por la beca otorgada para la estancia de investigación en la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo a través del Programa Nacional de Movilidad Estudiantil.

A la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, en especial a la Dra. Rosa Vázquez García por su asesoría y discusión en la síntesis y caracterización de las moléculas fluorescentes de una familia de las bisquinolinas.

Al Centro de Investigación en Química Aplicada por las facilidades otorgadas para la realización de la caracterización por microscopia óptica, en especial a la Dra. Silvia Solis Rosales y a la M.C. Josefina Zamora Rodríguez.

A mi directora de tesis, Dra. Sofía Vázquez Rodríguez por aceptarme como su alumno y permitirme trabajar con ella, que gracias a sus consejos y amplios conocimientos me permitieron continuar con mi desarrollo profesional.

A mi co-asesor, Dr. Virgilio González González, por su contribución durante la realización de esta investigación y el tiempo invertido en la revisión del presente proyecto.

A la Dra. Ivana Moggio, del Centro de Investigación en Química Aplicada por su valioso tiempo empleado en la revisión de esta tesis, cuyas observaciones enriquecieron la discusión e interpretación de los resultados.

A la Dra. Selene Sepúlveda Guzmán, por su amistad y apoyo, brindándome siempre su ayuda, experiencias y conocimientos, así como, su tiempo destinado en la revisión de esta investigación.

Al Dr. Carlos Gallardo Vega, del Centro de Investigación en Química Aplicada por su tiempo invertido en la revisión de esta tesis.

A todos mis compañeros del laboratorio, por su amistad incondicional, consejos y gratos momentos, que sin duda alguna ayudaron a la realización de este trabajo de investigación.

INDICE

RESUMEN.....	1
CAPITULO 1	2
INTRODUCCIÓN	2
1.2 Excímeros	3
1.2.1 Síntesis de moléculas fluorescentes con apilamiento conformacional ...	5
1.2.2 Síntesis de Knoevenagel	6
1.3 Aplicaciones de excímeros en sistemas de sensado	9
1.3.1 Mezclas Mecanocrómicas	9
1.3.2 Mezclas Termocrómicas	12
1.4 Hipótesis	14
1.5 Objetivo	14
1.6 Objetivos Específicos	15
CAPITULO 2	16
EXPERIMENTACIÓN	16
2 .1 Materiales	16
2.2 Síntesis de Compuestos Fluorescentes	17
Síntesis de 2,2'-(1,4-fenilenviniliden)bisquinolina (M1)	18
Síntesis de 2,2'-(1,3-fenilendivinilen)bis-5,7-dicloro-8-acetoxiquinolina (M2)	18
Síntesis de 2,2'-(1,4-fenilendivinilen)bis-8-hidroxiquinolina (M3)	18
Síntesis de 2,2'-(1,4-fenilendivinilen)bis-5,7-dicloro-8-acetoxiquinolina (M4)	19
2.3 Caracterización de productos fluorescentes	20
2.3.1 Caracterización Química	20
2.3.2 Propiedades Ópticas	21

2.4 Incorporación de compuestos fluorescentes en matrices poliméricas	22
2.4.1 Mezclado en solución	22
2.4.2 Mezclado criogénico	23
2.5 Tratamiento de películas.....	24
2.5.1 Tratamiento térmico de películas.....	24
2.5.2 Tratamiento mecánico de las películas.....	25
2.6 Caracterización de películas tratadas térmicamente y deformadas mecánicamente.....	25
CAPITULO 3	27
DISCUSION DE RESULTADOS.....	27
3.1 Caracterización química de las moléculas fenilenvinilidenbisquinolinas	27
3.2 Caracterización óptica de las moléculas fenilenvinilidenbisquinolinas	33
3.3 Estabilidad térmica y óptica de las moléculas fenilenvinilidenbisquinolinas	37
3.4 Formación de excímeros fenilenvinilidenbisquinolinas en películas de polímeros termoplásticos elaboradas por evaporación de solvente.....	40
3.4.1 Presencia de excímeros de 2,2'-(1,4-fenilenviniliden)bisquinolina (M1) en polímeros.....	41
3.4.2 Presencia de excímeros de 2,2'-(1,3-fenilendivinilen)bis-5,7-dicloro-8- acetoxiquinolona (M2) en polímeros.....	44
3.4.3 Presencia de excímeros de 2,2'-(1,4-fenilendivinilen)bis-8- hidroxiquinolona (M3) en polímeros.....	47
3.4.4 Presencia de excímeros de 2,2'-(1,4-fenilendivinilen)bis-5,7-dicloro-8- acetoxiquinolona (M4) en polímeros.....	50
3.5 Efecto de la concentración de los compuestos fluorescentes en la dispersión y fluorescencia de los polímeros.....	53
3.5.1 Formación de excímeros	53
3.5.2 Dispersión de excímeros por tratamiento térmico.....	60

3.5.3 Efecto en las propiedades ópticas de las películas fluorescentes derivado de los tipos de procesamiento.	62
3.5.4 Cambios microestructurales por calentamiento de películas elaboradas por evaporación de solvente.....	64
3.6 Formación de excímeros del producto M1 en películas de polímeros termoplásticos elaboradas por criomezclado	68
3.6.1 Formación de excímeros	68
3.6.2 Comportamiento mecanocrómico por calentamiento.....	70
CAPITULO 4	73
CONCLUSIONES	73
BIBLIOGRAFÍA	75
ANEXO 1	82
Principios de la Fluorescencia	82
ANEXO 2	90
Matrices Poliméricas	90
Definición y clasificación de los polímeros.....	90
Polímeros termoplásticos	91
Polietileno Lineal de Baja Densidad	92
Polipropileno.....	96
Polipropileno injertado con anhídrido maleico	99
ANEXO 3	102

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de energía en la formación de excímeros[11].	4
Figura 2. Representación esquemática de una deformación inducida[24].....	12
Figura 3. Diagrama de síntesis para compuestos fluorescentes.....	19
Figura 4. Estructuras de compuestos fluorescentes.	28
Figura 5. Espectro de infrarrojo de compuestos M1, M2, M3 y M4, obtenido en pastilla de KBr.....	29
Figura 6. Espectros Raman de compuestos M1, M2, M3 y M4.	31
Figura 7. Espectros de resonancia magnética de compuestos fluorescentes. .	32
Figura 8. Imágenes de los compuestos fluorescentes bajo luz visible (a) en polvo y bajo luz UV $\lambda=360\text{nm}$ del (b) en polvo y (c) en solución de cloroformo. Se utilizó un filtro UV para las imágenes bajo luz UV.	34
Figura 9. Espectros de absorción y emisión del compuesto M1.	35
Figura 10. Espectro de emisión de compuesto M1 en estado sólido.	36
Figura 11. Termogramas de compuestos fluorescentes M1, M2, M3 y M4	38
Figura 12. Espectros de fluorescencia de compuestos M1-M4.....	39
Figura 13. (a) Espectros de emisión de fluorescencia de polímeros con 1.5% en peso de M1. (b) fotografía bajo luz UV (365nm) de polímeros fluorescentes. ..	42
Figura 14. Micrografías de SEM, (a, b) PP/M1; (c, d) PP/1%PPgAM/M1; (e, f) LLDPE/M1 a 1.5% de M1.	44
Figura 15. (a) Espectros de emisión de fluorescencia de polímeros con 1.5% en peso de M2. (b) Imagen digital bajo luz UV (365nm) de polímeros fluorescentes.	45
Figura 16. Micrografías de SEM de la superficie de fractura de M2 en (a, b) PP, PP/1%PPgAM, y en (e, f) LLDPE a 1.5% de concentración.	47
Figura 17. (a) Espectros de emisión de fluorescencia de polímeros con 1.5% en peso de M3. (b) Imagen digital bajo luz UV (365nm) de polímeros fluorescentes.	48

Figura 18. Micrografías de SEM de M3 en (a, b) PP, (c, d) PP/1%PPgAM y (e, f) LLDPE/M3 a 1.5% de concentración.....	49
Figura 19. (a) Espectros de emisión de fluorescencia de polímeros con 1.5% en peso de M4. (b) Imagen digital bajo luz UV (365nm) de polímeros fluorescentes.	50
Figura 20. Micrografías de SEM, (a, b) PP/M4; (c, d) PP/1%PPgAM/M4; (e, f) LLDPE/M4 a 1.5% de M4.	52
Figura 21. Imágenes bajo lámpara de UV de películas poliméricas a diferentes concentraciones. ($\lambda=365\text{nm}$).....	55
Figura 22. Espectros de emisión a) PP/M1, b) PP/1%PPgAM/M1, c) LLDPE/M1.....	57
Figura 23. Espectros de emisión de películas con 0.5% de M1 a diferentes tiempos de calentamiento (a, b) PP/M1, (c, d) PP/PP1%PPgAM, (e, f) LLDPE.....	59
Figura 24. Espectros de emisión de las películas de a) PP/M1, b) PP/1%PPgAM/M1 y c) LLDPE/M1 a 1% de concentración, antes y después del tratamiento térmico.	61
Figura 25. Espectros de emisión de películas de PP/M1 con 1.5% de M1 antes (25a) y después del tratamiento térmico (25b), elaboradas por casting y prensado.....	63
Figura 26. Micrografías del barrido de temperaturas de PP/M1 a 1.0%.	65
Figura 27. Micrografías del barrido de temperaturas de PP/1%PPgAM/M1 a 1.0%.....	66
Figura 28. Micrografías del barrido de temperaturas de LLDPE/M1 a 1.0%....	67
Figura 29. Películas de polímeros con 0.01%, 0.5% y 1.5% en peso de M1; (a, c, e) Espectros de emisión y (b, d, f) Imagen bajo luz UV (365nm).	69
Figura 30. Espectros de emisión de películas criomezcladas con 1.5% en peso de M1 antes y después del tratamiento térmico; espectro normalizado a 441nm.	71
Figura 31. Películas criomezcladas de LLDPE con 0.5% en peso de M1; (a) Espectros de emisión y (b) Imagen bajo luz UV (365nm).....	72
Figura 32. Moléculas aromáticas fluorescentes	84

Figura 33. Estructuras de moléculas heterocíclicas fluorescentes de la familia de los azarenos.....	84
Figura 34. Diagrama de Jablonski (diagrama de transiciones electrónicas) ...	88
Figura 35. Estructura del polietileno lineal de baja densidad	96
Figura 36. Estructura del polipropileno	98
Figura 37. Estructura del polipropileno injertado con anhídrido maleico	101
Figura 38. Espectro de emisión de producto M2 en estado sólido.....	102
Figura 39. Espectros de absorbancia y emisión del producto M2 en solución.	102
Figura 40. Espectro de emisión del producto M3 en estado sólido.....	103
Figura 41. Espectro de absorbancia y emisión del producto M3 en solución.	103
Figura 42. Espectro de emisión del producto M4 en estado sólido.....	104
Figura 43. Espectros de absorbancia y emisión del producto M4 en solución.	104

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades de polímeros termoplásticos[37-39].	16
Tabla 2. Propiedades ópticas de productos M1, M2, M3 y M4	37
Tabla 3. Clasificación de la luminiscencia por el tipo de fuente de excitación ..	82
Tabla 4. Comparación de los principales polímeros	91
Tabla 5. Propiedades de distintos tipos de polietileno	93

RESUMEN

En este trabajo de investigación se presenta un estudio de las propiedades ópticas originadas por las mezclas mecanocrómicas de una familia de las bisquinolinas con matrices poliméricas. Se sintetizaron y caracterizaron compuestos fluorescentes de fenilenviniliden bisquinolinas (M1, M2, M3 y M4) a partir de la reacción de Knoevenagel. Estos compuestos posteriormente fueron mezclados en solución y criomezclado a diferentes concentraciones con polímeros como polipropileno, polipropileno modificado con anhídrido maleico y polietileno lineal de baja densidad. Las películas obtenidas fueron sometidas a deformación térmica y mecánica.

La caracterización óptica de las películas obtenidas antes de los tratamientos a los cuales fueron sometidas, muestran que a concentraciones bajas se favorece la emisión monomérica (molécula aislada) y un aumento en la concentración del compuesto fluorescente en el polímero, se favorece a la formación de agregados. Los espectros de emisión obtenidos después de los tratamientos térmicos y mecánicos, presentan variaciones en las emisiones, mostrando una disminución en la banda de emisión de los agregados y un aumento en la banda de emisión monomérica, lo que hace suponer que hubo una ruptura de los agregados por efectos de los tratamientos.

Los resultados muestran que el compuesto M1 forma cristales sobre la superficie de las matrices poliméricas, los cuales funden al ser tratados térmicamente.

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN

El campo del sensado molecular es muy amplio y de gran importancia, existen una gran cantidad de compuestos naturales y sintéticos que pueden ser analizados en una amplia variedad de condiciones y de múltiples propósitos. Así como también, las disciplinas que emplean el sensado molecular son muy variadas, se puede emplear en áreas de medicina[1], agricultura[2], microbiología[3], química[4], física[5], por mencionar algunas.

Actualmente, es necesario plantear soluciones a múltiples problemas en el área científica y tecnológica, que van desde el monitoreo de la glucosa en la sangre[6, 7] hasta el estudio de la deformación de un material[8]. Es por esto, que el sensado se postula como una herramienta muy importante para darle una solución a los problemas y a los requerimientos de la vida cotidiana.

El uso de la fluorescencia como mecanismo de sensado, ha ido aumentando de manera considerable, esto es debido a que la fluorescencia es una técnica de alta sensibilidad que por medio de cambios de emisión, permite monitorear modificaciones en la morfología y por lo tanto en las propiedades de los materiales[9].

Los polímeros termoplásticos pueden utilizarse en el área de sensado, lo cual requiere la dispersión de materiales orgánicos conjugados o partículas con propiedades ópticas. Mediante cambios externos como temperatura, esfuerzos,

humedad, etc., el compuesto fluorescente sufre modificaciones ya sea de empaquetamiento o estructurales que se traducen en cambios de las propiedades ópticas, lo cual puede utilizarse como un recurso para el sensado.

En el presente trabajo de tesis se analizan las variaciones en las propiedades ópticas de varios composites poliméricos, formados por matrices poliméricas de polipropileno, polipropileno modificado con anhídrido maleico y polietileno lineal de baja densidad, que contienen de manera dispersa agregados fluorescentes de tipo bisquinolinas.

1.2 Excímeros

Un excímero es un complejo formado por dos especies, donde al menos una de ellas está en un estado electrónico excitado. Los excímeros tienen una energía potencial más baja y emiten en longitudes de onda más grandes, que los monómeros de los cuales fueron formados. El excímero es una nueva entidad electrónicamente excitada (Figura 1) que tiene su propia estructura geométrica y electrónica, niveles de energía rotacional y vibracional, así como su propia reactividad característica[10].

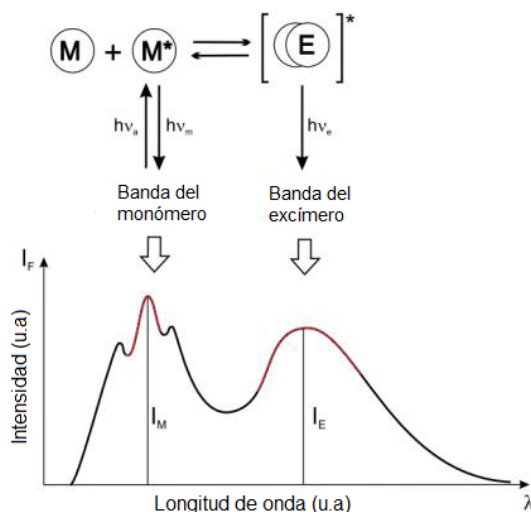


Figura 1. Diagrama de energía en la formación de excímeros[11].

Un excímero puede experimentar cualquiera de las transiciones observadas en moléculas individuales excitadas y puede relajarse ya sea por los procesos de emisión de fluorescencia (anexo 1), fosforescencia, energía vibracional o en procesos de conversión interna y de cruce entre sistemas. Se ha encontrado que la formación de excímeros es un proceso común en moléculas aromáticas, como el benceno, *p*-xileno, naftaleno, antraceno, pireno, estilbeno, perileno y sus derivados.

Además, varios polímeros que contienen grupos aromáticos, tales como poliestireno, y poli etilen tereftalato, así como nucleótidos aromáticos, tales como citosina y timina muestran emisión de excímeros.

Actualmente se han usado sistemas poliméricos que forman excímeros como marcadores o sensores fluorescentes internos, con la finalidad de extraer información acerca del arreglo estructural de un polímero. Esta aplicación se ha

empleado a nivel molecular para determinar, por ejemplo, la conformación y la dinámica de las macromoléculas en solución, así como a nivel supramolecular, en la investigación de la morfología, miscibilidad de la mezcla de polímero y la distribución de agentes dopantes[12, 13].

La detección espectroscópica de los excímeros se ha empleado para estudiar la agregación de moléculas pequeñas en los materiales poliméricos en los cuales están incorporados. Fougler y colaboradores investigaron como influye la variación de la concentración del pireno en la formación de excímeros en polímeros, como el poliestireno, poli (metacrilato de metilo) y polietileno[14, 15].

1.2.1 Síntesis de moléculas fluorescentes con apilamiento conformacional

Existe un gran número de reacciones que dan lugar a la obtención de compuestos fluorescentes siendo las reacciones de condensación las más importantes para el desarrollo de este trabajo. Cada una de ellas tiene su nombre propio por ejemplo la condensación de Perkin, condensación aldólica, Doebner, Claisen, Dieckmann, Knoevenagel por mencionar algunas[16], siendo esta última unas de las reacciones que están adquiriendo un mayor auge.

Se ha demostrado que en la mayoría de las condensaciones, ocurre el ataque de un carbanión sobre un átomo de carbono de un grupo carbonilo. Para la generación del carbanión se utilizan diferentes bases como hidróxido de

sodio, etóxido de sodio, acetato de sodio, aminas, los cuales funcionan como catalizador.

Generalmente en este tipo de reacción se emplean compuestos de tipo carbonílico tales como aldehídos, cetonas, anhídridos o ésteres los cuales contienen hidrógeno en la posición alfa al enlace carbonilo[17-19]. Las reacciones generalmente proceden bajo condiciones de reflujo en benceno o tolueno[20, 21].

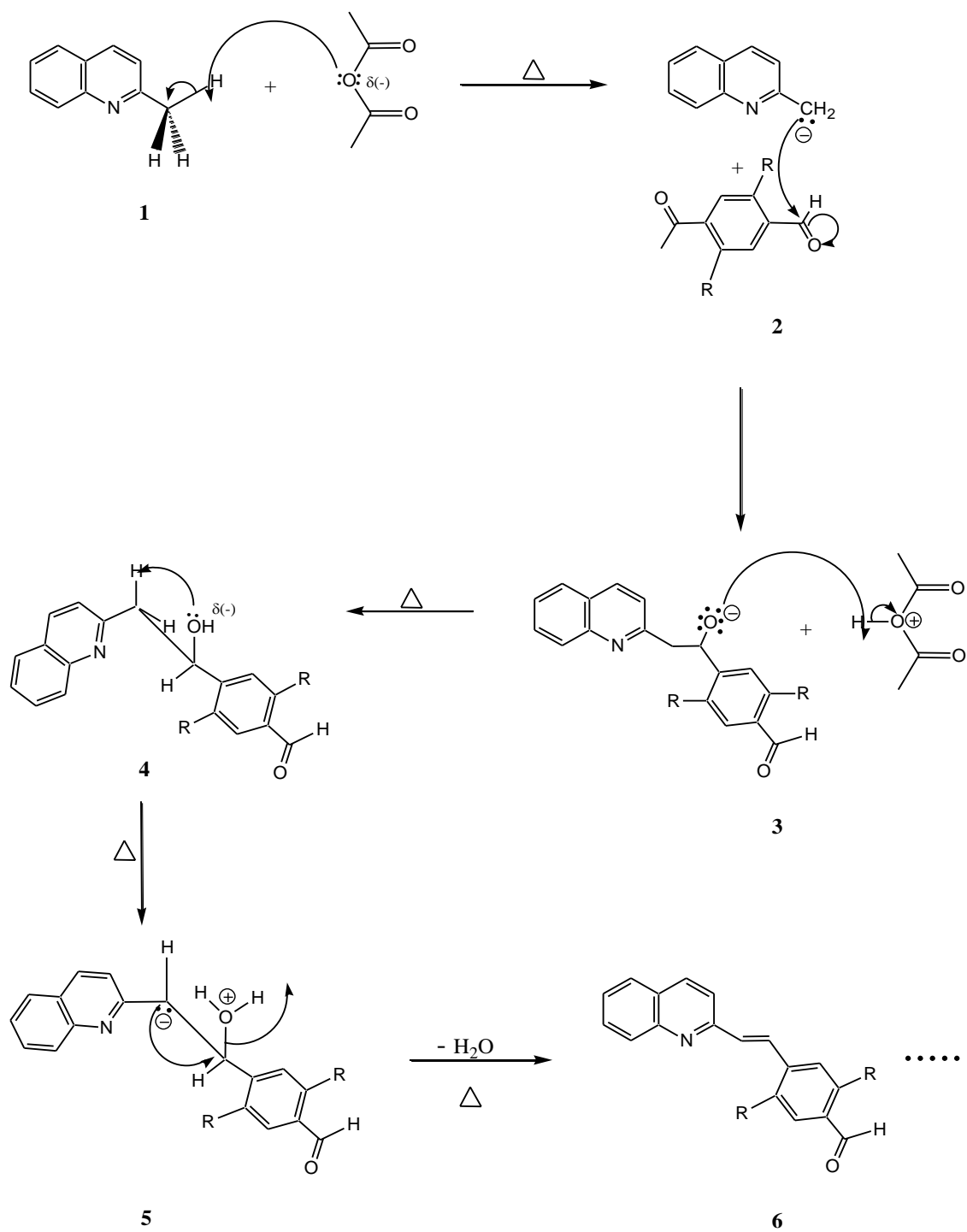
1.2.2 Síntesis de Knoevenagel

La reacción de condensación de Knoevenagel consiste en la intervención de aldehídos y cetonas, así como enlaces metileno activos, que son influenciados por la participación de bases débiles que actúan como catalizadores, obteniendo un compuesto de adición y la pérdida de una molécula de agua. El producto de la reacción es un compuesto α,β insaturado con un grupo sustituyente R del nuevo enlace. Esta reacción está relacionada y puede ser considerada una variación de la condensación aldólica[22, 23].

La síntesis de Knoevenagel fue la ruta que se utilizó para la obtención de los compuestos fluorescentes que fueron evaluados en este proyecto, los productos obtenidos fueron nombrados como muestras M1, M2, M3 y M4. Para este estudio la reacción de condensación ocurre entre dialdehídos y quinaldinas con su respectiva pérdida de una molécula de agua[18, 23].

El mecanismo de síntesis se llevó a cabo de acuerdo a lo reportado en la literatura por Lixiang Wang[18] en 2003 y Gutiérrez[23] en 2007. A continuación se describe la ruta de síntesis.

El paso inicial (1) se da cuando uno de los hidrógenos del grupo metileno es extraído por la molécula de anhídrido acético, lo que genera un carbanión el cual reacciona nucleofilicamente con el centro positivo de una molécula de aldehído (2), el compuesto alcóxido obtenido se estabiliza con la molécula de anhídrido acético protonada (3) generando un alcohol, por medio de ciertas condiciones de calor el alcohol se deshidrata para formar un compuesto carbonílico α,β insaturado (4, 5, 6).



1.3 Aplicaciones de excímeros en sistemas de sensado

1.3.1 Mezclas Mecanocrómicas

La necesidad de encontrar nuevas tecnologías para el desarrollo de materiales inteligentes ha promovido el realizar cambios estructurales y moleculares a los materiales existentes. La combinación de la estructura molecular y la organización supramolecular de los componentes, es el camino más adecuado para obtener compuestos y productos con propiedades más versátiles en sus aplicaciones.

Los materiales compuestos poliméricos son una manera de obtener materiales con propiedades específicas. Están formados por dos o más materiales, en el cual uno de ellos tiene la función de matriz conteniendo al resto de los constituyentes en menor concentración. El material en menor concentración, llamado fase dispersa, pueden ser moléculas orgánicas, metales y compuestos inorgánicos, cuyas propiedades proporcionan al material compuesto características específicas como ópticas, eléctricas, magnéticas y mecánicas, entre otras[24].

En la actualidad, para el desarrollo de nuevos sistemas, se ha estudiado un importante número de ejemplos relativos al diseño y la aplicación de complejos compuestos poliméricos con funciones de respuesta a estímulos externos. Estos polímeros pueden responder a varios estímulos por ejemplo:

térmico, mecánico, eléctrico o químico, en donde la energía de estos estímulos está apropiadamente transducida[25].

Los cromóforos orgánicos e inorgánicos como es el caso de ciertos colorantes que tienen electrones deslocalizados o derivados metálicos, constituyen la base del mecanismo del sensor y le proporcionan a la matriz en la cual están dispersos, una variación de las propiedades optoelectrónicas a consecuencia de un estímulo externo.

El principio fundamental de los polímeros mecanocrómicos radica en el cambio de color en absorción o emisión, lo cual está asociado con las modificaciones estructurales del ensamblado molecular de los colorantes dispersos en la matriz polimérica como consecuencia de un estímulo mecánico[26].

El criterio más significativo que se debe considerar para el diseño de materiales mecanocrómicos es la estructura de la molécula fluorescente, ya que la presencia de una parte central rígida en forma de varilla sobre una base de núcleos aromáticos altamente conjugados, ocasionará un incremento en las interacciones $\pi - \pi$ favoreciendo el apilamiento entre las moléculas del colorante[27].

Por otro lado, la presencia de grupos funcionales voluminosos pueden perjudicar el apilamiento de los colorantes. Ya que en algunas ocasiones se introducen grupos laterales de cadenas lineales alquilo en la formulación de los colorantes.

En la mezcla mecanocrómica de polímeros, es importante considerar que el polímero deberá tener ciertas características, para favorecer una mejor interacción con la molécula fluorescente. El polímero debe ser soluble en solventes o procesable en fundido para poder ser mezclado con el colorante[15].

La matriz del composito conviene que sea un polímero termoplástico semicristalino, ya que la presencia de la fase cristalina ayuda a la formación de agregados fluorescentes, pues es sabido que los agregados se localizan en la fase amorfa del polímero y aparentemente este arreglo es fundamental para presentar un comportamiento mecanocrómico[25].

La conversión entre la forma agregada y la aislada (monómero) del colorante disperso lleva a distinguir cambios ópticos en el material compuesto. La comparación entre las intensidades de señal de absorción monomérica [28] y la fluorescencia (definido como la contribución de un cromóforo aislado dispersado en el polímero) así como la contribución de la forma agregada, se utilizan eficazmente para obtener información del estiramiento del polímero y el comportamiento a nivel molecular de la mezcla de polímeros[29].

Generalmente, los cambios conformacionales o modificaciones de las interacciones intermoleculares como resultado de la deformación, genera los cambios de color (Figura 2)[30].

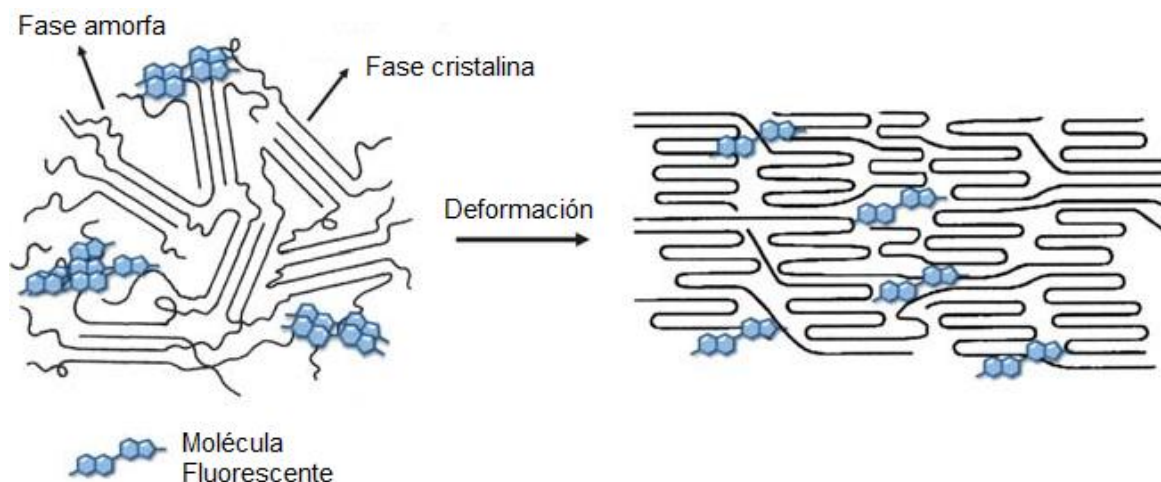


Figura 2. Representación esquemática de una deformación inducida[24].

1.3.2 Mezclas Termocrómicas

Son materiales que cambian de color con la temperatura. Pueden ser reversibles o cambiar de color permanentemente con el incremento de temperatura, en función del colorante que se incorpore.

Igual que en el caso de los materiales fotocromáticos, los termocrómicos son antiguamente conocidos, datando su descubrimiento en la década de 1870. A pesar de que el termocromismo ha suscitado gran interés comercial, el mecanismo de funcionamiento no está todavía bien definido y por tanto quedan algunos obstáculos por resolver antes de que este tipo de materiales tengan un buen recibimiento en el mercado[31].

Una de las razones por las que los materiales termocrómicos no han sido explotados es que la mayoría de materiales tienen una temperatura de cambio mucho mayor que la temperatura ambiente. Otro inconveniente es la baja resistencia a la luz ultravioleta que presentan este tipo de materiales[31].

Los materiales termocrómicos ofrecen diversas aplicaciones siendo las nuevas tecnologías las más interesantes. Entre esta se encuentran el uso de nuevo termómetros, sensores de temperatura para seguridad y en la fabricación de señales de advertencia. Entre los compuestos termocrómicos se destacan los óxidos inorgánicos, oligómeros conjugados y cristales líquidos; algunos de ellos tienen la habilidad de tener un cambio reversible de color[32].

1.3.3 Otras aplicaciones

El interés en el desarrollo de polímeros sensibles a estímulos externos ha persistido durante décadas y una gran cantidad de trabajo se ha dedicado al desarrollo de macromoléculas ambientalmente sensibles con los que se pueden fabricar en nuevos materiales inteligentes[33].

Sin embargo, la inmensa mayoría de las investigaciones reportadas en la literatura describen el estudio de polímeros que responden a estímulos que son sensibles a sólo unos pocos factores comunes, incluyendo cambios en el pH, la temperatura, concentración y esfuerzos mecánicos[34].

Muchos de los temas que tratan del desarrollo de materiales mecanocrómicos representan claras oportunidades para tener avances en campos de la biomedicina, debido a su especificidad y la capacidad de responder a los estímulos que están inherentemente presentes en los sistemas vivos. Resultados recientes en el área del diseño de polímeros que responden a interacciones de tipo antígeno-anticuerpo, enzimas y la glucosa son temas de importancia relevante[35, 36].

1.4 Hipótesis

La dispersión de compuestos derivados de bisquinolinas en matrices de polímeros termoplásticos, forman agregados dentro del polímero, que presentan una emisión de fluorescencia, que puede ser controlada por cambios en la orientación de las cadenas del polímero.

1.5 Objetivo

Elaborar mezclas mecanocrómicas de compuestos fluorescentes dispersos en polímeros termoplásticos evaluando los cambios en la emisión de fluorescencia por deformación inducida.

1.6 Objetivos Específicos

- Sintetizar y caracterizar compuestos fluorescentes de una familia de bisquinolinas.
- Elaborar películas mediante mezclas de compuestos fluorescentes y polímeros termoplásticos, a través de un mezclado en solución y moldeo por compresión.
- Realizar caracterización óptica mediante fluorescencia de las películas después de un tratamiento de temperatura.
- Elaborar películas empleando mezclas de compuestos fluorescentes y polímeros termoplásticos, mediante criomezclado.
- Realizar caracterización óptica mediante fluorescencia de las películas después de una deformación mecánica.

CAPITULO 2

EXPERIMENTACIÓN

2.1 Materiales

Los polímeros utilizados fueron un polipropileno homopolímero (PP) de la marca Valtec HS013 de Indelpro México, un polipropileno injertado con 1% en peso de anhídrido maleico (PPgAM) de la marca Polybond 3200 de Chemtura Corporation y un polietileno lineal de baja densidad con un 1% de octeno (LLDPE) de la marca Dow 2045 de Dow Chemical Company. Las propiedades de los polímeros (anexo 2) se enlistan en la Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades de polímeros termoplásticos[37-39].

<i>Polímero</i>	<i>Índice de Fluidez</i> <i>(g/10min)</i>	<i>Densidad</i> <i>(g/cm³)</i>	<i>Temperatura de</i> <i>fusión (°C)</i>
PP	11	0.9	160
PPgAM	115	0.91	157
LLDPE	1.0	0.92	122

En la síntesis de las moléculas fluorescentes se utilizó Tereftaldehído, 99% (CAS 623-27-8), Isoftaldehído, 97% (CAS 626-19-7), 8-hidroxiquinolina, 98% (CAS 826-81-3), Quinaldina (CAS 91-63-4), 5,7-dicloro-8-quinolínol (CAS 72-80-0), proveídos por Sigma-Aldrich. Todos los reactivos fueron utilizados sin realizar algún tratamiento de purificación.

Los solventes utilizados durante la reacción, purificación y disolución de las moléculas fluorescentes fueron Diclorometano (CAS 75-09-2), Anhídrido acético (CAS 108-24-7), Xileno (CAS 1330-20-7), proporcionados por J.T. Baker, Alcohol Metílico de CTR Scientific, Cloroformo HPLC/Espectro (CAS 67-66-3) suministrado por Tedia Company. Todos los solventes fueron utilizados sin realizar algún tratamiento de purificación.

2.2 Síntesis de Compuestos Fluorescentes

Se sintetizaron cuatro compuestos fluorescentes derivados de la familia de las bisquinolinas, a partir de la reacción de síntesis de Knoevenagel[18]. Los compuestos obtenidos fueron:

Compuesto	Nombre
M1	2,2'-(1,4-fenilenviniliden)bisquinolina
M2	2,2'-(1,3-fenilendivinilen)bis-5,7-dicloro-8-acetoxiquinolina
M3	2,2'-(1,4-fenilendivinilen)bis-8-hidroxiquinolina
M4	2,2'-(1,4-fenilendivinilen)bis-5,7-dicloro-8-acetoxiquinolina

Síntesis de 2,2'-(1,4-fenilenviniliden)bisquinolina (M1)

La síntesis de la molécula M1 se realizó mediante la reacción de 0.5g de tereftaldehido con 1ml de quinaldina y 10ml de anhídrido acético que fue empleado como solvente y catalizador de la reacción. Posteriormente la solución fue puesta en agitación y se llevó a reflujo por 48h en una atmosfera de argón. Una vez pasado el tiempo de reacción, el precipitado obtenido fue lavado con agua a aproximadamente 5°C hasta eliminar el contenido de anhídrido acético, después se filtró y se dejó secar a temperatura ambiente.

Síntesis de 2,2'-(1,3-fenilendivinilen)bis-5,7-dicloro-8-acetoxiquinolina (M2)

Para la obtención del compuesto M2 fueron mezclados 0.5g de isoftaldehido con 1.7g de 5,7-dicloro-2-metil-8-quinolinol en 10ml de anhídrido acético como medio de solvente y catalizador de la reacción. Posteriormente la reacción fue puesta a reflujo con agitación por 48h en atmosfera de nitrógeno. Pasado el tiempo de reacción, el precipitado obtenido fue lavado con agua a 5°C y diclorometano, una vez separado el precipitado fue filtrado y secado a temperatura ambiente.

Síntesis de 2,2'-(1,4-fenilendivinilen)bis-8-hidroxiquinolina (M3)

El compuesto fluorescente M3 fue sintetizado a partir de la mezcla de 1.18g de 8-hidroxiqualdina con 0.5g de tereftaldehido en 10ml de anhídrido acético, actuando el anhídrido como catalizador y solvente. La mezcla fue puesta a reflujo con agitación por 48h en un ambiente nitrogenado.

Después de llevarse a cabo la reacción, fue obtenido un precipitado, el cual se lavó con agua fría (5°C) y diclorometano, para posteriormente ser filtrado y secado a temperatura ambiente.

Síntesis de 2,2'-(1,4-fenilendivinilen)bis-5,7-dicloro-8-acetoxiquinolina (M4)

La molécula orgánica fluorescente M4 es obtenida por medio de la mezcla de 0.5g de tereftaldehido con 1.7g de 5,7-dicloro-2-metil-8-quinolinol en 10 ml de anhídrido acético, la mezcla se agita y se pone a reflujo por 48hr. Llevada a cabo la reacción el precipitado obtenido se lava con agua fría y diclorometano, para después ser filtrado y secado.

En la figura 3 se muestra un diagrama de la síntesis realizada para la obtención de los compuestos fluorescentes.

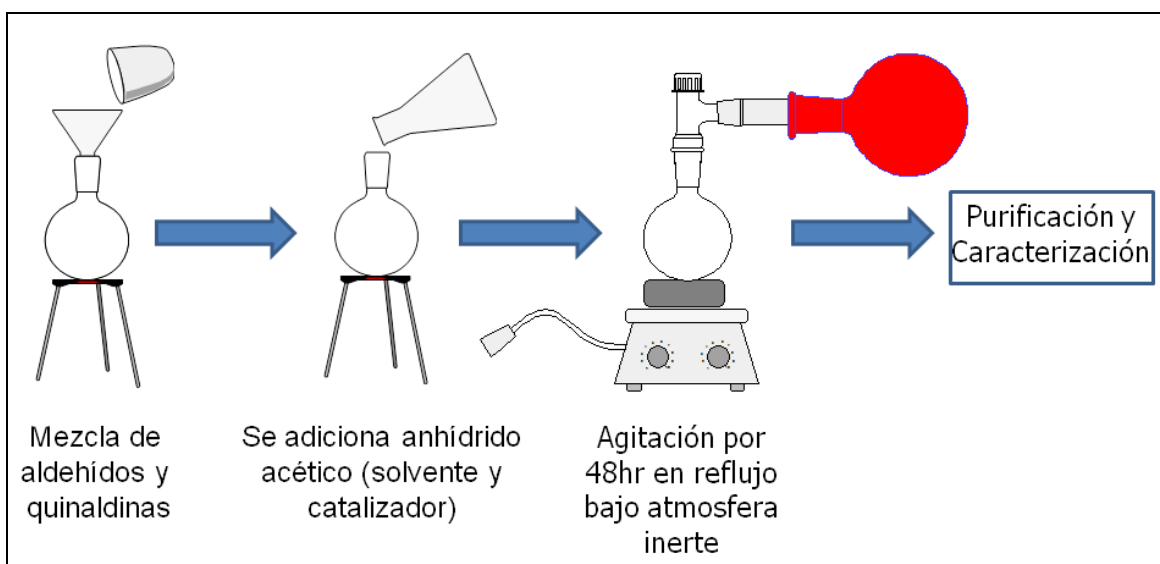


Figura 3. Diagrama de síntesis para compuestos fluorescentes.

2.3 Caracterización de productos fluorescentes

2.3.1 Caracterización Química

Espectroscopia Infrarroja

Los compuestos sintetizados se analizaron por espectroscopia infrarroja a través de un espectrofotómetro de transformada de Fourier Nicolet 6700 de la marca Thermo Fisher Scientific. Los espectros fueron obtenidos por transmitancia por medio de pastillas de KBr. Los parámetros utilizados por corrida de cada muestra fueron 32 barridos, con una resolución de 4 cm^{-1} y un rango de longitud de onda de 450 a 4000cm^{-1} .

Espectroscopia Raman

Los productos obtenidos fueron analizados por espectroscopia Raman utilizando un espectrofotómetro de infrarrojo acoplado a Raman de la marca Perkin Elmer modelo Spectrum GX. En un rango de longitud de onda de 100 a 3600cm^{-1} .

Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear

Se analizaron los productos fluorescentes por espectroscopia de resonancia magnética nuclear, por medio de un equipo Varian de 400 MHz, usándose cloroformo deuterado como solvente y 30 mg de muestra disueltos en 1 ml de solución.

Termogravimetría

Los productos fluorescentes fueron analizados por su estabilidad mediante análisis termogravimétrico, utilizando un equipo TGA/SDTA 851 de la marca Mettler Toledo. Se trabajó bajo atmósfera de nitrógeno, empleándose 5mg de muestra en un rango de 25°C a 800°C de temperatura con una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

2.3.2 Propiedades Ópticas

Las propiedades ópticas de absorción de los productos sintetizados se caracterizaron por espectroscopia UV-vis utilizando un espectrofotómetro Lambda 35 de la marca Perkin Elmer. La caracterización se realizó utilizando una solución de los productos fluorescente (0.005mg/mL) en cloroformo grado espectroscópico.

Las propiedades ópticas de emisión se evaluaron en un espectrofluorímetro LS55 marca Perkin Elmer. La caracterización se realizó utilizando una solución de las moléculas (0.005mg/mL) en cloroformo grado espectroscópico. También se evaluó la fluorescencia en estado sólido, utilizando un cristal de cuarzo colocado a 90 grados del detector (perpendicular). La longitud de onda de excitación para cada molécula fue M1 de 379nm, M2 de 298nm, M3 de 380nm y M4 de 390nm.

2.4 Incorporación de compuestos fluorescentes en matrices poliméricas

La incorporación de los productos fluorescentes en los distintos polímeros, se realizó mediante mezclado en solución y por criomezclado. Posteriormente se prepararon películas por evaporación de solvente o por moldeo por compresión.

2.4.1 Mezclado en solución

El mezclado en solución se llevo a cabo en un matraz de bola fondo plano de 250 mL acoplado a un condensador para mantener el sistema en reflujo, en 20mL de xileno a 130°C por 1h. La cantidad de polímero fue de 0.5g y la concentración del producto fluorescente M1 fue de 0.01, 0.05, 0.1, 0.5 y 1.5% en peso. También se realizaron mezclas con los productos M2, M3 y M4 a 1.5% en peso. Los polímeros usados fueron PP, LLDPE y una mezcla de 0.495g de PP con 0.005g de PPgAM (el cual contiene 1% de injerto de anhídrido maleico).

Una vez terminado el mezclado de los distintos polímeros con los productos fluorescentes, se procedió a la evaporación del solvente (xileno) para formar películas. Se vació la solución en una caja Petri de 127mL, la cual fue previamente calentada en una estufa a 130°C. La caja Petri con la solución se colocó nuevamente en la estufa de calentamiento a 130°C durante 1h para evaporar el solvente. Se obtuvieron películas circulares de un diámetro de 9cm, con un espesor promedio de 0.13mm.

Las películas obtenidas por evaporación de solvente fueron recortadas y colocadas entre dos placas de acero recubiertas con tela de teflón-fibra de vidrio (marca vitriflon), el cual funciona como antiadherente. La temperatura de moldeo fue de 160°C para el LLDPE y 190°C para el PP.

Primero el material fue reblandecido durante 1 min sin ejercer ninguna presión, posteriormente se ejerció una presión de 3MPa durante 2 min para el LLDPE y 3.5MPa durante 3 min para el PP. Las películas obtenidas tuvieron un tamaño 6cm de ancho por 10cm de largo, con un espesor promedio de 0.12mm.

2.4.2 Mezclado criogénico

Se realizaron mezclas en un criomolino de los polímeros con el producto fluorescente M1 a tres diferentes concentraciones, 0.01, 0.5 y 1.5% en peso. Se utilizó un molino criogénico de marca SPEX 6770, utilizando viales de acero. La cantidad total de mezcla fue de 3g de material. Previo a cada molienda, el material fue colocado dentro del vial con una barra impactadora y colocado en la cavidad del molino durante 10 min como etapa de pre-enfriamiento. Se programaron 10 ciclos de molienda, donde cada ciclo consiste de 3 min de movimiento del impactador a 15 Hz con un re-enfriamiento de 2 min en cada ciclo.

Las mezclas obtenidas por criomezclado fueron moldeadas mediante moldeo por compresión en una prensa hidráulica marcar Carver de 12ton de fuerza. Se utilizó 1g de material mezclado, el cual fue colocado entre dos placas

de acero recubiertas con papel antiadherente. La temperatura de moldeo fue de 160°C para el LLDPE y 190°C para el PP.

Primero el material fue reblandecido durante 1 min sin ejercer ninguna presión, posteriormente se ejerció una presión de 3MPa durante 2 min para el LLDPE, y 3.5MPa durante 3 min para el PP. Las películas obtenidas tuvieron un tamaño de 6cm de ancho por 10cm de largo, con un espesor promedio de 0.13mm.

2.5 Tratamiento de películas

2.5.1 Tratamiento térmico de películas

Las películas obtenidas por evaporación de solvente y moldeo por compresión fueron sometidas a un tratamiento térmico mediante calentamiento de una película de 1.5cm de ancho por 4cm de largo. El tratamiento se realizó a 130°C por un tiempo de 1h en un horno de calentamiento. Al finalizar el tiempo, las películas fueron rápidamente sumergidas en un baño de agua a 5°C por aproximadamente 5 minutos.

Este procedimiento se realizó para generar cambios en la estructura del polímero, provocando un desorden en las cadenas del polímero ya que no se les da el tiempo para cristalizar. Las películas fueron evaluadas mediante espectroscopia de fluorescencia antes y después del tratamiento térmico.

2.5.2 Tratamiento mecánico de las películas

La deformación mecánica se realizó en una maquina de pruebas mecánicas Shimadzu modelo AGS-X, usando una velocidad de deformación de 5mm/min. Las películas evaluadas fueron de LLDPE con M1 a 0.01, 0.5 y 1.5% en peso. Las dimensiones de las películas fueron 5cm de largo, 1.5cm de ancho y un espesor de 0.12mm.

2.6 Caracterización de películas tratadas térmicamente y deformadas mecánicamente

Las propiedades de emisión de fluorescencia de las películas antes y después de cada tratamiento fueron evaluadas mediante espectroscopia de fluorescencia en un espectrofluorimetro LS55 de Perkin Elmer. Se utilizo una velocidad de barrido de 100nm/min con una longitud de onda de excitación de 379nm, 320nm, 354nm y 340nm para los compuestos M1, M2, M3 y M4 respectivamente. Las películas fueron colocadas entres dos vidrios de cuarzo usando aceite de silicón (poli(metilfenilsiloxano)) para disminuir la rugosidad, dispersión y mantener plana la película[40].

La morfología de la superficie de fractura de las películas se realizó en un microscopio electrónico de barrido Nova Nano SEM 200 de la marca FEI de emisión de campo y a bajo vacío. La distancia de trabajo fue de 5 mm y se utilizó un voltaje de 10kV.

De igual manera se empleó un microscopio óptico de la marca Olympus BX60 adaptado a una platina de calentamiento de la marca Metler Toledo FP82HT, en la modalidad de luz transmitida. El análisis consistió en calentar la muestra desde temperatura ambiente hasta 200°C, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min, se dejó por 2min a 200°C, y finalmente se enfrió a temperatura ambiente.

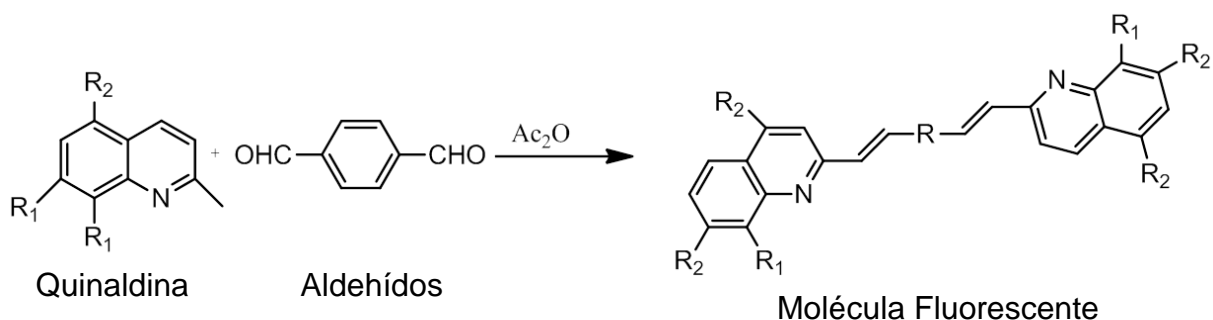
CAPITULO 3

DISCUSION DE RESULTADOS

3.1 Caracterización química de las moléculas fenilenvinilidenbisquinolinas

La síntesis de Knoevenagel es una reacción sencilla donde intervienen aldehídos y quinaldinas que en presencia de una base generan metilenos activos necesarios para que se lleve a cabo la reacción. Esta síntesis requiere de un adecuado seguimiento de las condiciones de operación, ya que es muy susceptible a la obtención de productos indeseables como aldehídos residuales o que la reacción no pueda desarrollar un sistema conjugado[41].

A continuación se presenta de manera condensada la síntesis de Knoevenagel [18]:



Donde:

- M1: $R_1 = \text{H}$; $R_2 = \text{H}$; $R = \text{—C}_6\text{H}_4\text{—}$
 M2: $R_1 = \text{Ac}$; $R_2 = \text{H}$; $R = \text{—C}_6\text{H}_3\text{—}$
 M3: $R_1 = \text{Ac}$; $R_2 = \text{Cl}$; $R = \text{—C}_6\text{H}_3\text{—}$
 M4: $R_1 = \text{Ac}$; $R_2 = \text{Cl}$; $R = \text{—C}_6\text{H}_2\text{—}$

En la Figura 4 se muestran las estructuras de los productos fluorescentes M1, M2, M3 y M4 obtenidos por la ruta de síntesis.

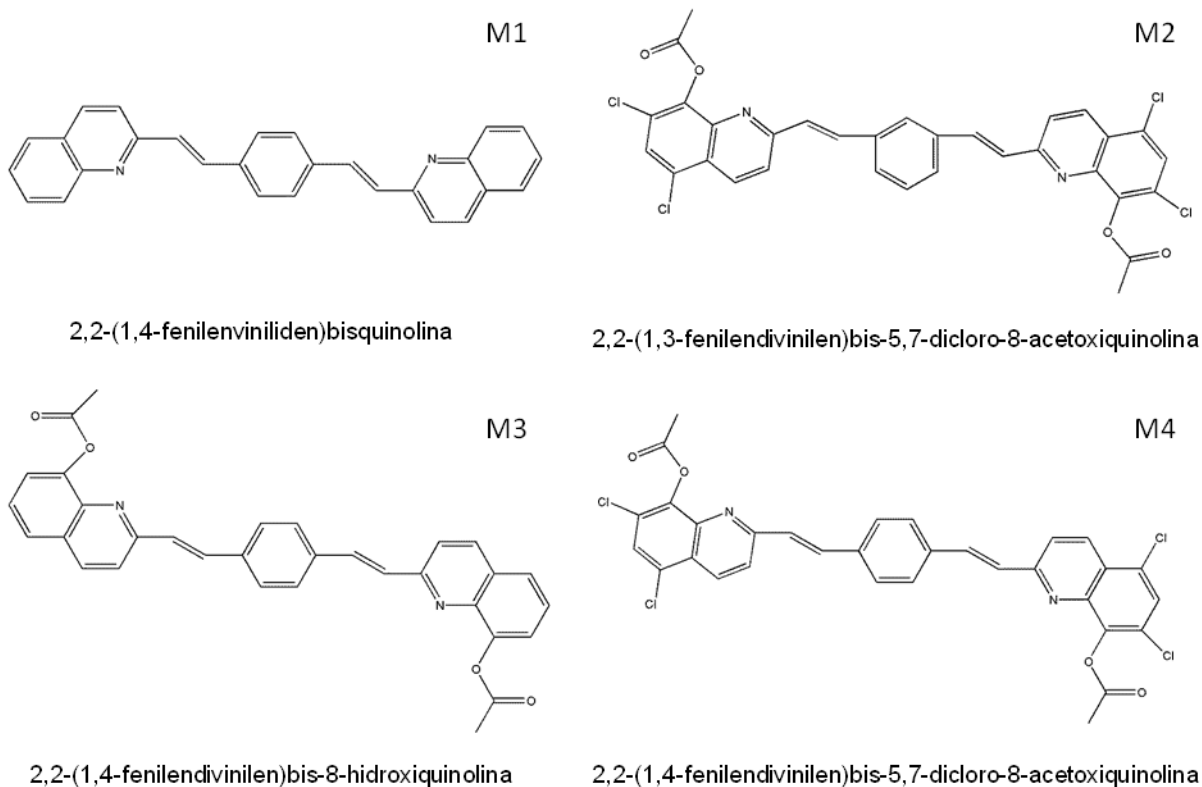


Figura 4. Estructuras de compuestos fluorescentes.

Los espectros FTIR de los productos fluorescentes (Figura 5) en la región de 1700 a 500 cm^{-1} presentan diversas bandas. Una banda intensa de 950 cm^{-1} a 1050 cm^{-1} asociada a las deformaciones fuera del plano del enlace C-H del grupo vinileno ($-\text{CH}=\text{CH}-$)[42] y a 1502 cm^{-1} y 1591 cm^{-1} se presentan las bandas asociadas a estiramientos asimétrico C=C del anillo aromático.

Los productos M2, M3 y M4 muestran una banda intensa a 1758 cm^{-1} del estiramiento del carbonilo C=O del grupo acetoxi ($\text{CH}_3\text{-C(=O)-O-R}$), así como la banda a 1209 cm^{-1} asociada a los estiramientos asimétricos O-C=C. Además, los productos M2 y M4 tienen una banda a 836 cm^{-1} la cual constituyen los estiramientos del enlace C – Cl. Los productos fluorescentes no presentan bandas en el rango de $1720\text{-}1740\text{ cm}^{-1}$ que corresponden a la región del estiramiento del grupo carbonilo C=O del aldehído, sugiriendo que se ha llevado de manera completa la reacción de condensación.

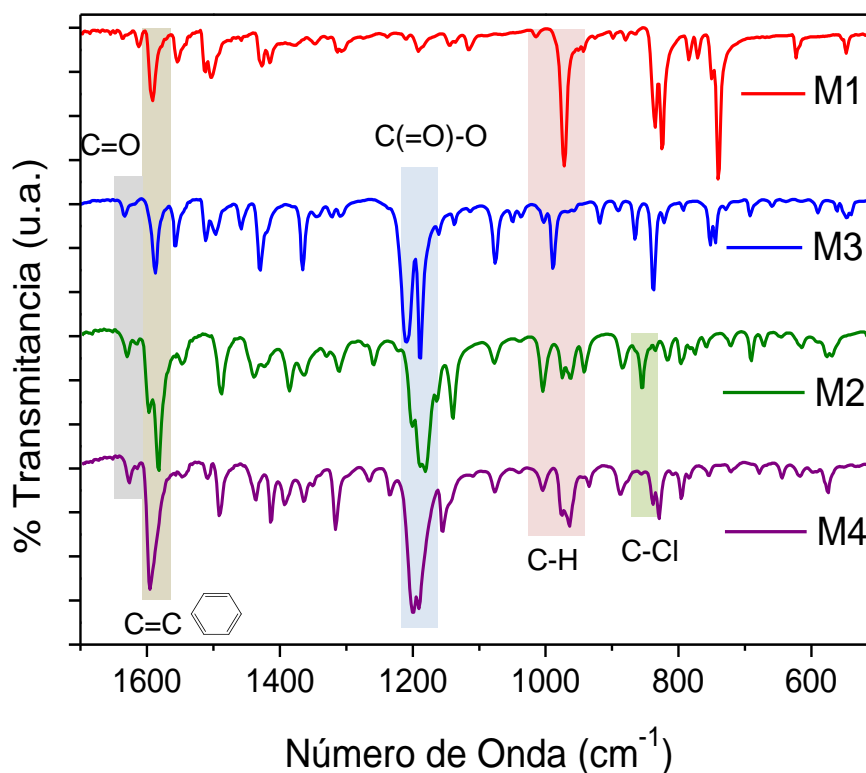


Figura 5. Espectro de infrarrojo de compuestos M1, M2, M3 y M4, obtenido en pastilla de KBr.

De igual manera, se analizaron por espectroscopia de Raman los productos obtenidos para verificar la naturaleza del carbón del grupo carbonilo y vinilo. En la Figura 6, se muestran los espectros Raman de los productos donde se pueden apreciar bandas a diferentes frecuencias vibracionales.

Las bandas que se observan en todos los espectros Raman entre 1581cm^{-1} y 1595cm^{-1} están asociadas a los estiramientos de enlaces C=C de anillos aromáticos, las bandas entre 1623cm^{-1} a 1632cm^{-1} se relacionan a estiramientos en enlaces C=C del grupo vinilo[42].

Las bandas presentes entre 1362cm^{-1} a 1383cm^{-1} representan una frecuencia vibracional típica de la quinaldina (1363cm^{-1})[43, 44]. Para el caso particular de las moléculas M2, M3 y M4 se observan bandas entre 1630cm^{-1} a 1645cm^{-1} indicando la presencia del grupo carbonilo C=O del grupo acetoxi ($\text{CH}_3\text{-C(=O)-O-R}$) presente en sus estructuras[42].

Por lo tanto, se establece que conforme a las vibraciones mostradas en los espectros Raman, se confirma la obtención de los grupos funcionales que conforman la estructura molecular de los productos fluorescentes.

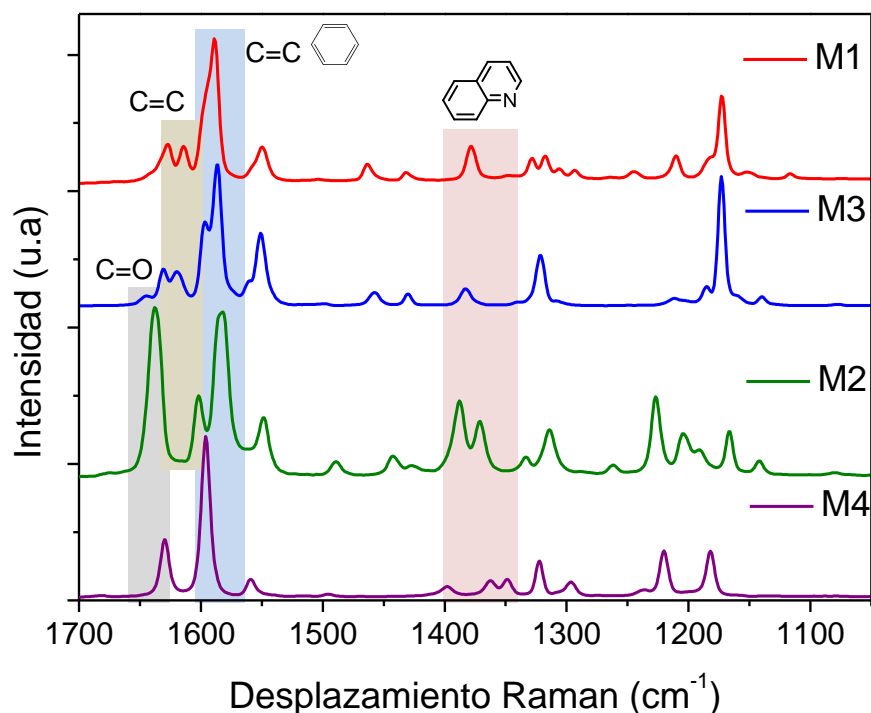


Figura 6. Espectros Raman de compuestos M1, M2, M3 y M4.

La estructura molecular de los productos fluorescentes se obtuvo mediante RMN de ^1H . En los espectros (Figura 7), se pueden observar los desplazamientos de la banda de 2.5 ppm corresponde a los protones de los metilos terminales ($-\text{CH}_3$) del grupo acetoxi ($\text{CH}_3\text{-C(=O)-O-R}$) de los compuestos M2, M3 y M4.

La banda a 7.6 ppm es perteneciente a los protones de los anillos aromáticos, así como en la zona de 8.5 ppm se observan los desplazamientos de los picos que se asocian a los protones del grupo imina cíclico (CH=N).

Con base a los espectros obtenidos de la RMN, se establece que se han formado los grupos funcionales en cada estructura molecular de los compuestos fluorescentes, así como también se ha determinado la ausencia de materia prima residual (aldehídos), por lo que es posible concluir que se han conseguido los compuestos M1, M2, M3 y M4.

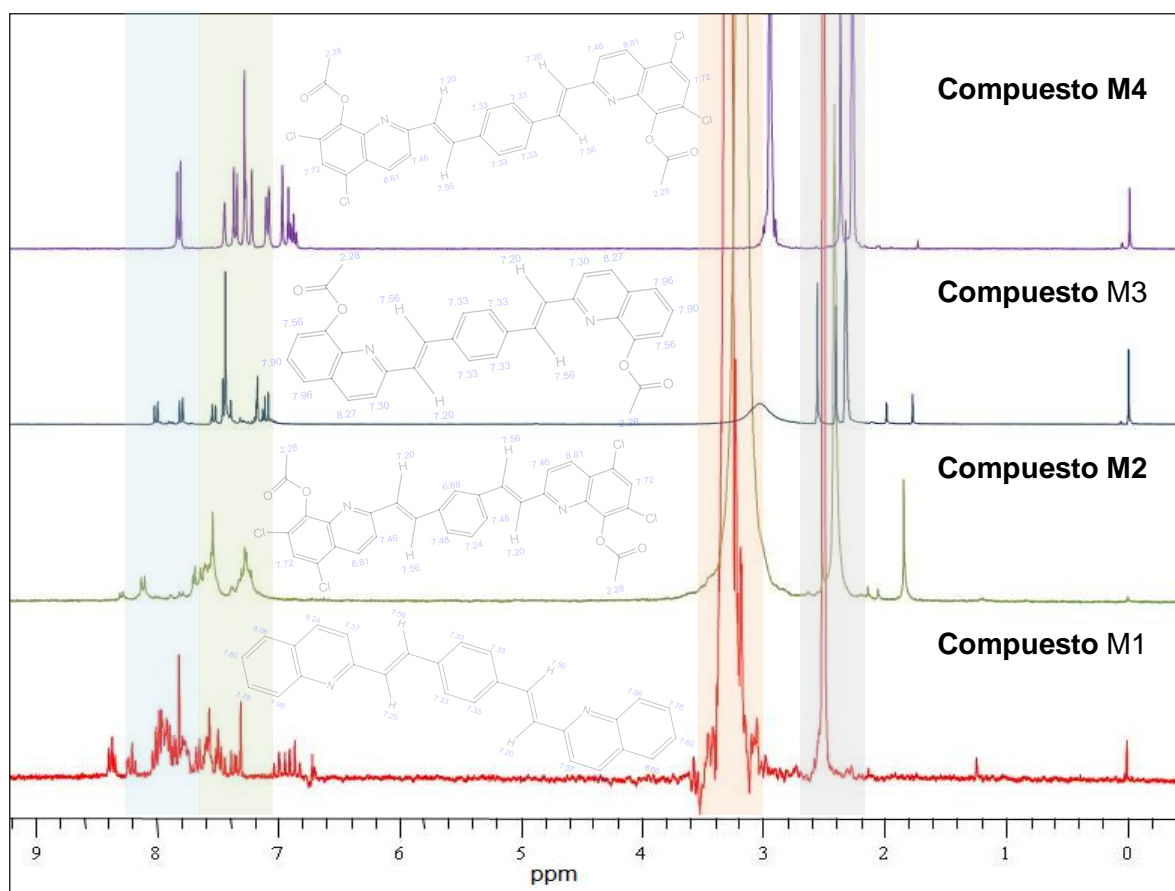


Figura 7. Espectros de resonancia magnética de compuestos fluorescentes.

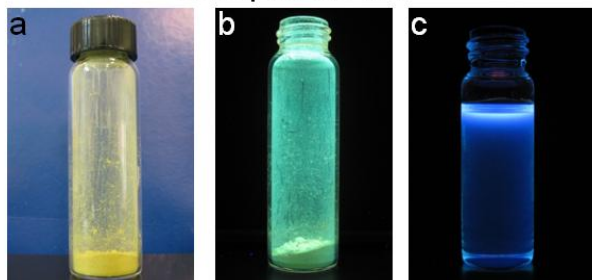
3.2 Caracterización óptica de las moléculas fenilenvinilidenbisquinolinas

Se analizaron las moléculas conjugadas por medio de espectroscopia de fluorescencia y de espectroscopia UV-vis, con el objetivo de conocer sus propiedades ópticas de absorción y emisión tanto de los monómeros como de los excímeros de los productos sintetizados.

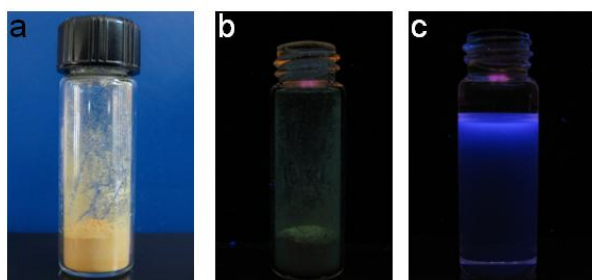
En la Figura 8 se muestra una imagen de la apariencia física de los productos fluorescentes. Bajo luz visible, todos los productos son de color amarillo, mientras que al estar bajo luz UV ($\lambda=360\text{nm}$), presentan una tonalidad amarillo-verde. Aparentemente, los productos a simple vista presentan mayor emisión cuando están en polvo son M1 seguida por M4, M3 y M2. Al estar en solución, los productos emiten luz de color azul.

Las diferentes emisiones observadas bajo la lámpara de luz UV del producto en polvo, podrían estar relacionadas con la emisión del apilamiento de moléculas planas conjugadas, mientras que al estar en solución se observa la emisión de la molécula de manera individual (monómero). Esto ha sido observado en moléculas como el bis(benzoxazoly)stilbene (BBS), reportada por Pucci y colaboradores en 2006[45].

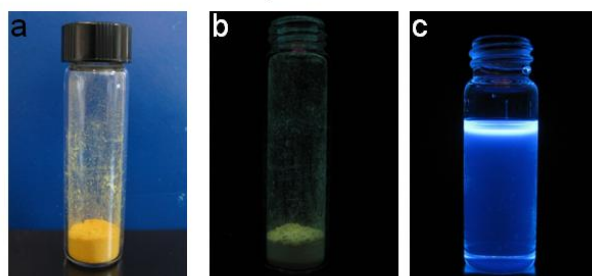
Compuesto M1



Compuesto M2



Compuesto M3



Compuesto M4

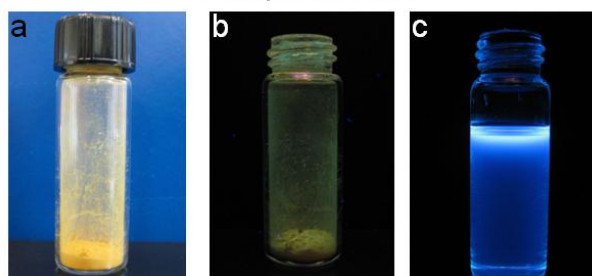


Figura 8. Imágenes de los compuestos fluorescentes bajo luz visible (a) en polvo y bajo luz UV $\lambda=360\text{nm}$ del (b) en polvo y (c) en solución de cloroformo.

Se utilizó un filtro UV para las imágenes bajo luz UV.

En la Figura 9 se muestra el espectro de absorción y emisión del producto M1 en cloroformo. Se observa un máximo de absorción en 379nm asociado a las transiciones de $\pi - \pi^*$ características de los anillos aromáticos. La emisión de fluorescencia tiene un máximo a 441nm, lo que representa la emisión del monómero. Esta emisión está asociada a la región visible del espectro electromagnético.

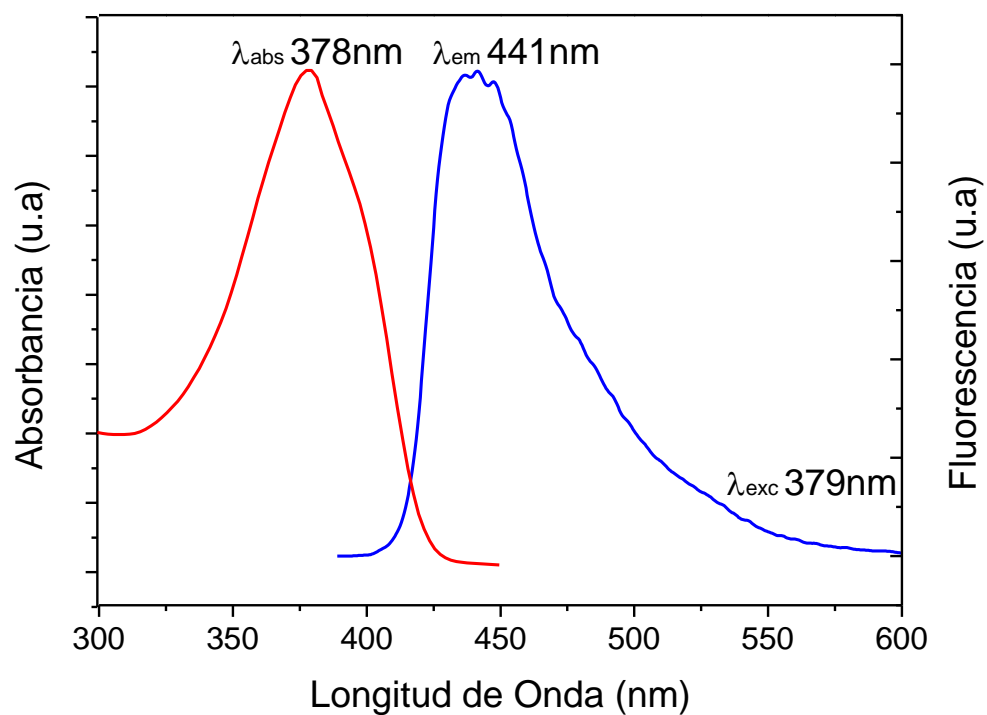


Figura 9. Espectros de absorción y emisión del compuesto M1.

En la Figura 10 se muestra el espectro de fluorescencia del compuesto M1 en estado sólido (polvo) en donde se observa la presencia de dos hombros, uno a 505nm y otro a 535nm, que se asocian a la formación de agregados [46, 47].

La emisión de M1 corresponde a la zona verde-amarillo del espectro electromagnético. Cabe señalar que el espectro presenta una emisión a 488nm la cual no está asociada a alguna interacción molecular, sino a interacciones instrumentales que generan difracción luz[48, 49].

La presencia de los excímeros está relacionada con los estados electrónicos excitados que favorecen las interacciones $\pi - \pi$ del apilamiento de moléculas planas del compuesto M1[50].

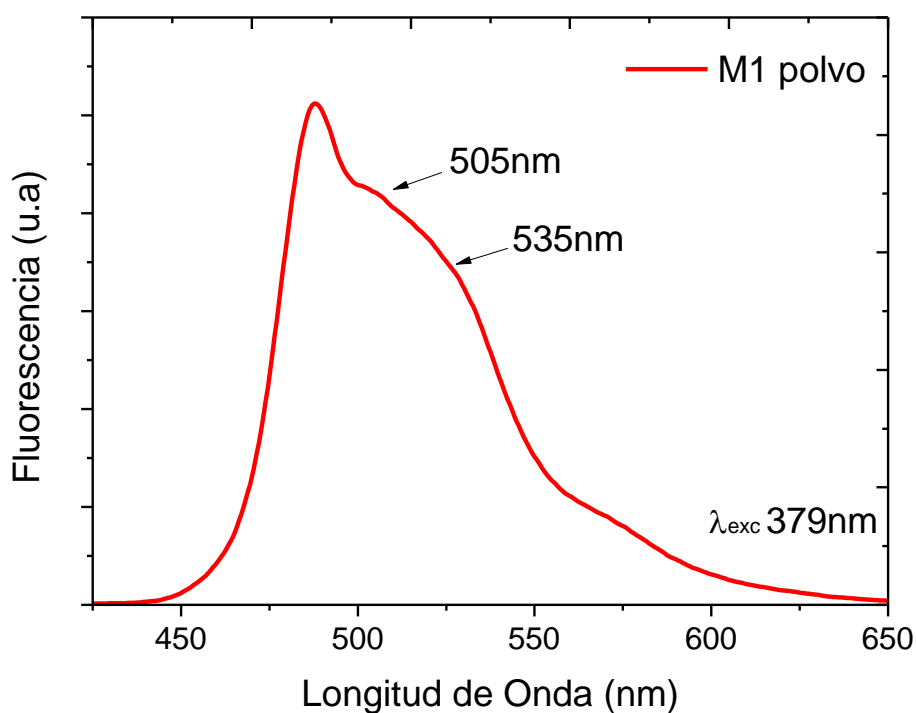


Figura 10. Espectro de emisión de compuesto M1 en estado sólido.

Los espectros de absorción y emisión (polvo y solución) de los productos fluorescentes M2, M3 y M4 se presentan en el anexo 3. En la Tabla 2 se resumen las propiedades ópticas de los productos obtenidos.

Tabla 2. Propiedades ópticas de productos M1, M2, M3 y M4

<i>Producto</i>	<i>Máximo de absorción (nm)</i>	<i>Emisión en solución (monómero) nm</i>	<i>Emisión en polvo (excímero) nm</i>
M1	379	441	505, 535
M2	298	433	530
M3	380	437	530
M4	390	446	523

3.3 Estabilidad térmica y óptica de las moléculas fenilenvinilidenbisquinolinas

La estabilidad térmica de los productos fluorescentes se evaluó mediante análisis termogravimétrico, además se midió la emisión de fluorescencia del producto fluorescente en sólido antes y después de calentarlo durante 1 h a 130°C. En la Figura 11 se muestran los termogramas obtenidos de los productos fluorescentes. Se puede observar que los cuatro productos presentan una estabilidad térmica por debajo de 300°C bajo las condiciones del análisis. Y la descomposición total sucede después de 550°C.

Con base a los resultados mostrados se puede concluir que los productos fluorescentes presentan buena estabilidad térmica por debajo de 300°C en atmosfera de nitrógeno. Cuando los productos han perdido el 5% de masa, presentan diferente estabilidad térmica. Por ejemplo, el M4 presenta esa pérdida de masa a 343°C, mientras que el M1 la presenta a 371°C. De tal manera que la estabilidad térmica que presentan los productos es $M1 > M3 > M2 > M4$. Por lo que pudiera considerarse más estable el producto que presenta menos sustituciones en su estructura química.

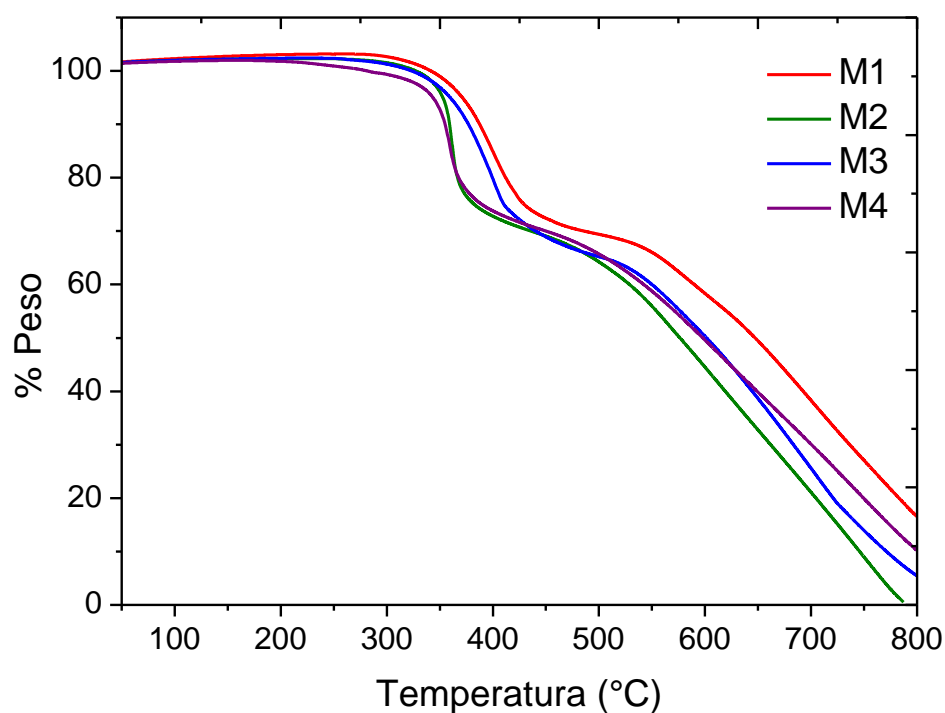


Figura 11. Termogramas de compuestos fluorescentes M1, M2, M3 y M4

En la Figura 12 se muestran los espectros de emisión de los productos antes y después del tratamiento térmico. Antes de calentar el producto M1 se obtuvieron dos señales en su espectro de emisión, una a 505nm y otra a 535nm.

Una vez realizado el calentamiento a 130°C, se volvió a sacar el espectro de emisión y se obtuvo un espectro muy similar al obtenido antes del calentamiento. Es decir no hay cambios considerables ni en la posición ni en la intensidad de la emisión, con lo cual se considera que la molécula es muy estable a 130°C. En el resto de los productos tampoco se observaron variaciones en la posición e intensidad de la emisión de los excímeros (M2 $\lambda_{\text{excímero}} = 530\text{nm}$, M3 $\lambda_{\text{excímero}} = 530\text{ nm}$, M4 $\lambda_{\text{excímero}} = 523$).

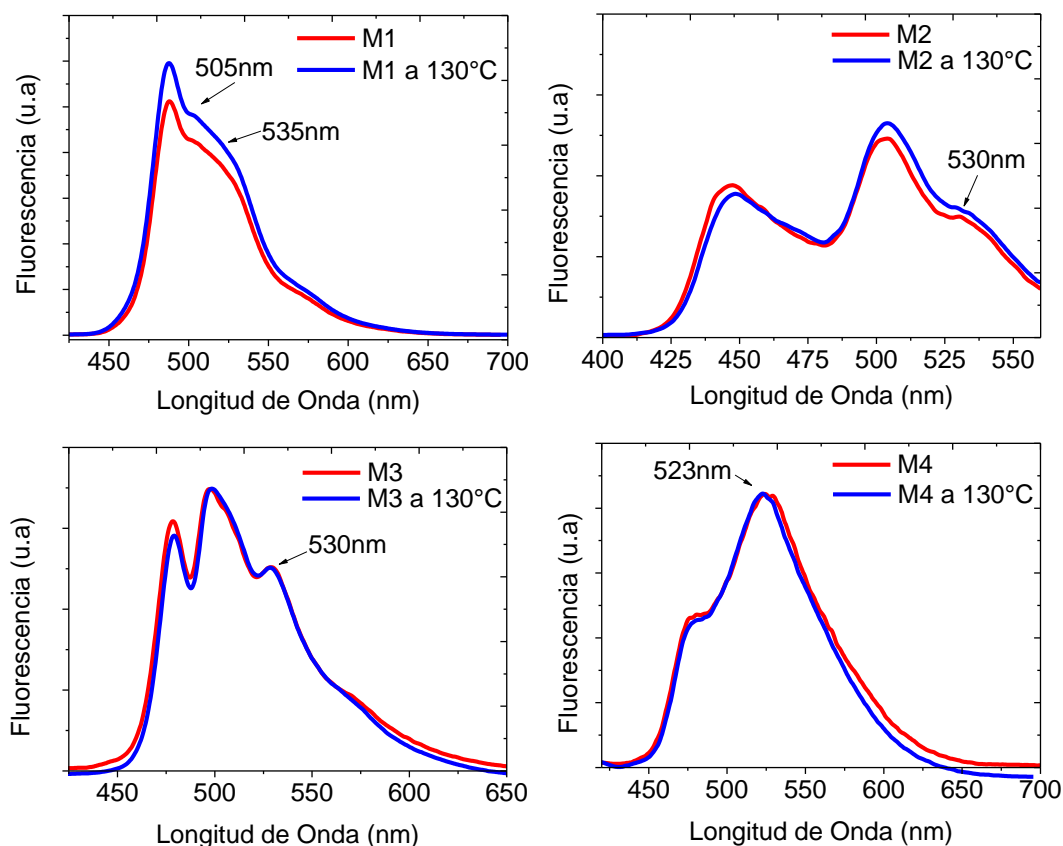


Figura 12. Espectros de fluorescencia de compuestos M1-M4.

Existe una amplia cantidad de sustancias o compuestos que actúan como inhibidores (quenchers) de la fluorescencia, uno de los más comunes y conocidos son los átomos de oxígeno que afectan a la gran mayoría de los fluoróforos[51].

El mecanismo que describe la razón por la cual el oxígeno actúa como inhibidor de fluorescencia está aun en debate, pero la explicación más aceptada menciona que el oxígeno paramagnético causa que el fluoróforo sea sometido a un sistema que lo lleva al estado triplete[10]. De tal manera que al calentar los productos no se afecta la emisión del excímero al exponerse al calor o al oxígeno ambiental.

3.4 Formación de excímeros fenilenvinilidenbisquinolinas en películas de polímeros termoplásticos elaboradas por evaporación de solvente.

Durante la obtención del espectro de emisión de las películas con los productos fluorescentes, se trató de minimizar los problemas de dispersión de luz debido al tipo de muestra, al pegar la muestra sobre el cuarzo mediante una gota de poli(metilfenilsiloxano). Se encontró que las películas de los polímeros presentaban siempre dos señales de emisión a 488nm y 578nm, las cuales no se atribuyen a la emisión de los agregados. A algunos espectros de emisión se le ajustó la escala a la altura del pico de la emisión del monómero (441nm) para visualizar mejor los cambios en la emisión de la película.

3.4.1 Presencia de excímeros de 2,2'-(1,4-fenilenviniliden)bisquinolina (M1) en polímeros

En la Figura 13a se muestran los espectros de emisión de las películas obtenidas por evaporación de solvente de PP, PP/1%PPgAM y LLDPE con el producto M1 a 1.5% en peso. Se puede observar que los espectros presentan una banda de emisión a 441nm, igual al M1 cuando está en solución. Este comportamiento indica que el producto M1 se encuentra molecularmente disperso en la matriz del polímero como cromóforo aislado (monómero)[52].

También se aprecian las bandas de emisión a 505nm y 535nm, atribuida a los excímeros M1 dentro del polímero[53]. Las bandas de emisión de los excímeros de M1 en los tres polímeros presentan diferente intensidad, siendo mayor para la película PP/1%PPgAM, seguida de la de PP y al último la del LLDPE. Esto es atribuido a las distintas características de las matrices poliméricas en las que se encuentra disperso el producto M1.

En la película PP/ 1% PPgAM, la emisión del excímero es mayor debido a que el anhídrido maleico actúa como agente compatibilizante entre el PP y el producto M1, generando una mejor dispersión en el polímero, provocando que haya más sitios en donde se formen excímeros, aumentando la intensidad de emisión[54-56].

Al comparar entre el PP y el LLDPE, se puede observar el efecto de la cristalinidad de cada uno de ellos para la formación de los excímeros. En el

caso de la película de PP/M1, se ha reportado que la formación de agregados fluorescentes se favorece en la fase amorfa del polímero[25]. El LLDPE al ser el polímero con menor grado de cristalinidad debido a su estructura con ramificaciones, favorece la formación de agregados en menor cantidad, en comparación con un polímero más cristalino[24]. Por esta razón la emisión de los agregados de esta película es la menos intensa.

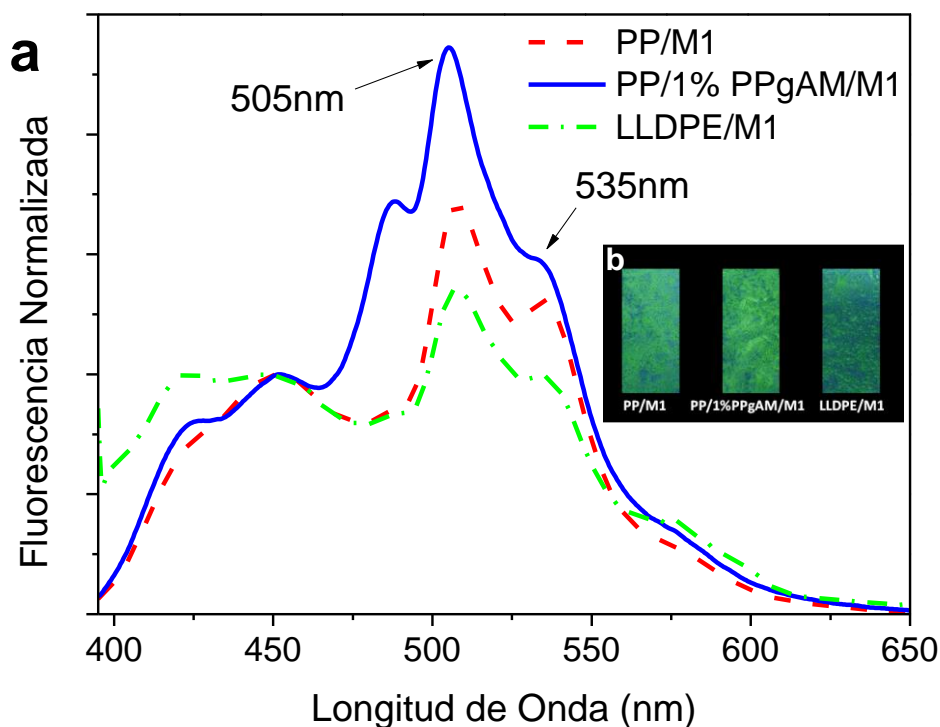


Figura 13. (a) Espectros de emisión de fluorescencia de polímeros con 1.5% en peso de M1. (b) fotografía bajo luz UV (365nm) de polímeros fluorescentes.

En las micrografías por SEM realizadas a la superficie de las películas (Figura 14) se observan las diferentes fases generadas por el cristal del producto M1 y la fase del polímero.

Las esferulitas del PP presentan un diámetro promedio de $34\mu\text{m}$ para PP y $23\mu\text{m}$ para PP/1%PPgAM, mientras que las de LLDPE son mucho más pequeñas. En la película de PP/1%PPgAM (Figura 14c y 14d) al tener en su estructura el grupo anhídrido maleico, se obtienen esferulitas de menor tamaño, de formas más irregulares y en mayor proporción que las mostradas por el PP (Figura 14a y 14b). Esto se debe a que las películas fueron elaboradas por el método de evaporación de solvente (casting), siendo las esferulitas del LLDPE (Figuras 14e y 14f) las de menor tamaño, mostrando un diámetro promedio de $15\mu\text{m}$.

También el cromóforo cristaliza en los polímeros, ya que en las tres matrices se forman cristales sobre la superficie del polímero. En todos los casos, el producto M1 cristaliza en forma de mosaico y dendritas, pero solo en el LLDPE en el extremo del cristal se presentan estructuras de tipo aguja[57].

Las propiedades ópticas proporcionadas por el producto M1 dependerán de la manera en que cristaliza sobre la superficie del polímero. Se ha reportado que la forma en cómo cristaliza el producto M1, influye en propiedades ópticas de emisión[27, 57].

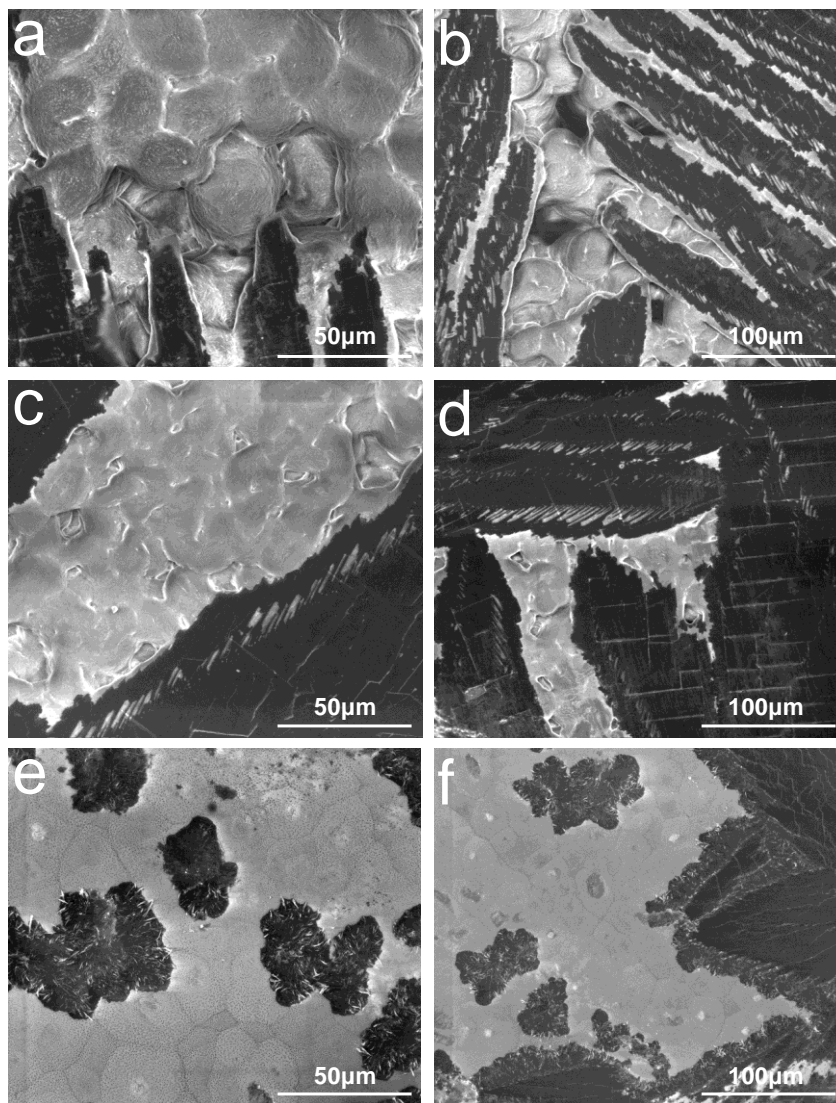


Figura 14. Micrografías de SEM, (a, b) PP/M1; (c, d) PP/1%PPgAM/M1; (e, f) LLDPE/M1 a 1.5% de M1.

3.4.2 Presencia de excímeros de 2,2'-(1,3-fenilendivinilen)bis-5,7-dicloro-8-acetoxiquinolina (M2) en polímeros

La Figura 15a presenta los espectros de emisión de las películas de polímeros con el producto M2 a 1.5% en peso. Se observa la presencia de

bandas de emisión del monómero de M2 a 433nm, así como también la banda del excímero a 530nm. En la Figura 15b se aprecia el cambio de emisión del producto M2 en los distintos polímeros, presentando una emisión en rojo cuando está incorporado en el PP, mientras que en PP/1%PPgAM/ y en el LLDPE presentan emisiones en amarillo. Este cambio de emisión de un mismo compuesto en distintas matrices puede ser explicado por factores como el cambio de polaridad, grado de cristalinidad de los polímeros y la estructura molecular del compuesto fluorescente[58], propiciando un cambio en la interacción del producto M2 con la matriz polimérica.

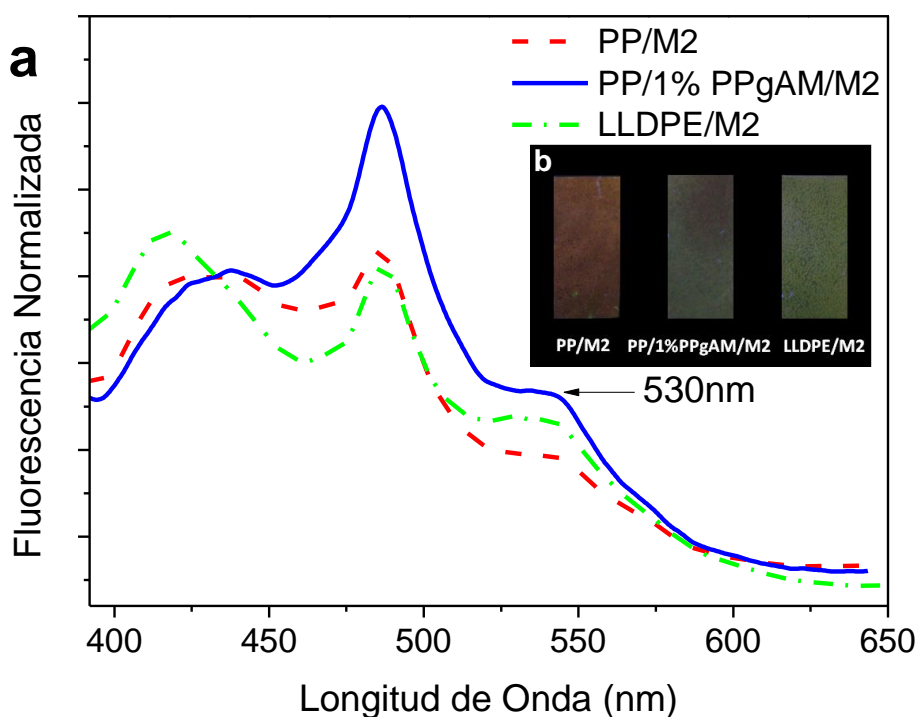


Figura 15. (a) Espectros de emisión de fluorescencia de polímeros con 1.5% en peso de M2. (b) Imagen digital bajo luz UV (365nm) de polímeros fluorescentes.

En la Figura 16 se muestra la imagen de SEM de la superficie de las películas con el producto M2 a 1.5% de concentración. En la Figura 16a se muestra la superficie del PP, en la que se observa las esferulitas presentes en el polímero.

Aparentemente el producto M2 no forma cristales en la superficie del PP, PP/1%PPgAM ni en el LLDPE lo que sugiere que se encuentra mezclado en la masa del polímero. En el PP, el tamaño promedio de la esferulita es de 40 μ m mientras que cuando se usa el 1% de PPgAM en PP es de 35 μ m.

La poca intensidad de la fluorescencia de la película proviene de la cristalización del producto fluorescente y al no formar cristales sobre la superficie del polímero, no le confiere las características ópticas a la matriz polimérica. Esta situación se relaciona con la baja intensidad de fluorescencia mostrada en las películas. Otro factor importante es la estructura molecular que presenta M2, ya que al tener grupos químicos inhibidores de la fluorescencia, como pudiera ser el caso de la presencia del oxígeno del grupo acetoxi en la molécula de M2, esto reduce su emisión al encontrarse en el polímero[51].

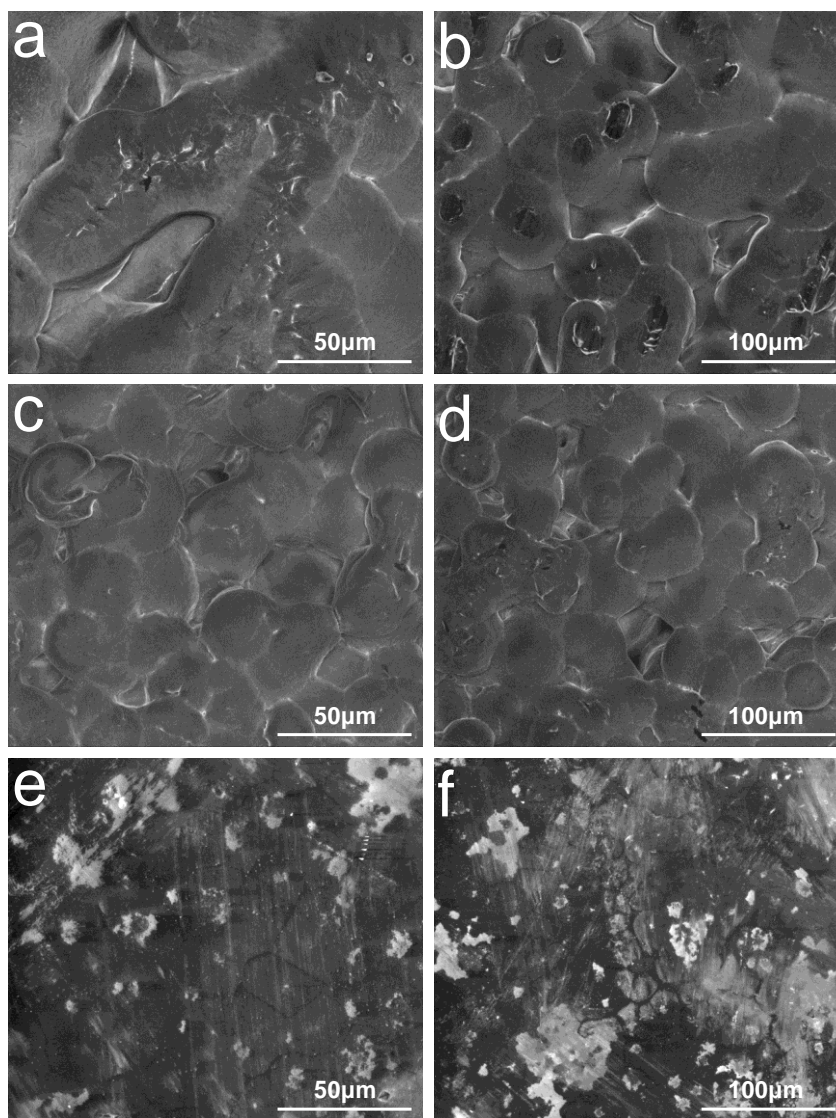


Figura 16. Micrografías de SEM de la superficie de fractura de M2 en (a, b) PP, PP/1%PPgAM, y en (e, f) LLDPE a 1.5% de concentración.

3.4.3 Presencia de excímeros de 2,2'-(1,4-fenilendivinilen)bis-8-hidroxiquinolina (M3) en polímeros

Los espectros de fluorescencia (Figura 17a) de las películas del compuesto M3 incorporado en los tres polímeros, muestran la banda de emisión a 530 nm asociado al excímero. En estos espectros no es posible observar las

bandas de emisión del monómero, debido a la alta concentración de M3 (1.5%) en el polímero. Las películas presentan muy baja intensidad de emisión en comparación con las presentadas por el producto M1 en los distintos polímeros. Probablemente la presencia de grupos acetoxi en la molécula de M3 pueda ser la razón de la baja intensidad de emisión de las películas, ya que pueden estar inhibiendo la emisión del compuesto.

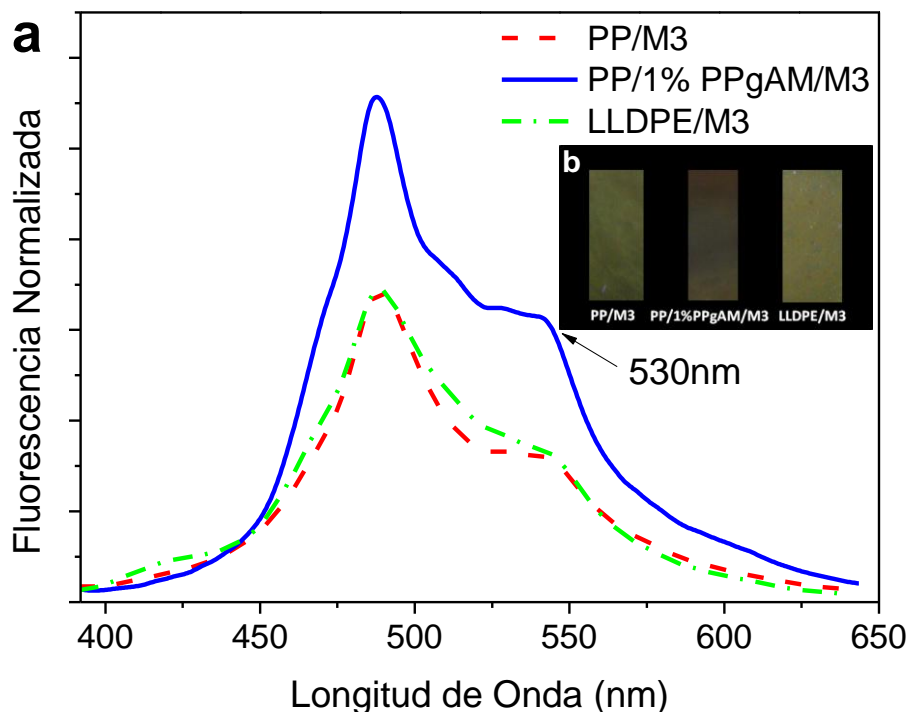


Figura 17. (a) Espectros de emisión de fluorescencia de polímeros con 1.5% en peso de M3. (b) Imagen digital bajo luz UV (365nm) de polímeros fluorescentes.

En la imagen de SEM de la superficie de las películas con M3, se observa que no forma cristales sobre la superficie de PP (Figura 18a-d).

Aparentemente se mezcla en la masa del PP, mientras que en el LLDPE se observan cristales tipo aguja los cuales están dispersos en la superficie de la película. Sin embargo la formación de cristales de M3 en LLDPE no provoca un aumento en la emisión de la película como se determinó en el espectro de emisión.

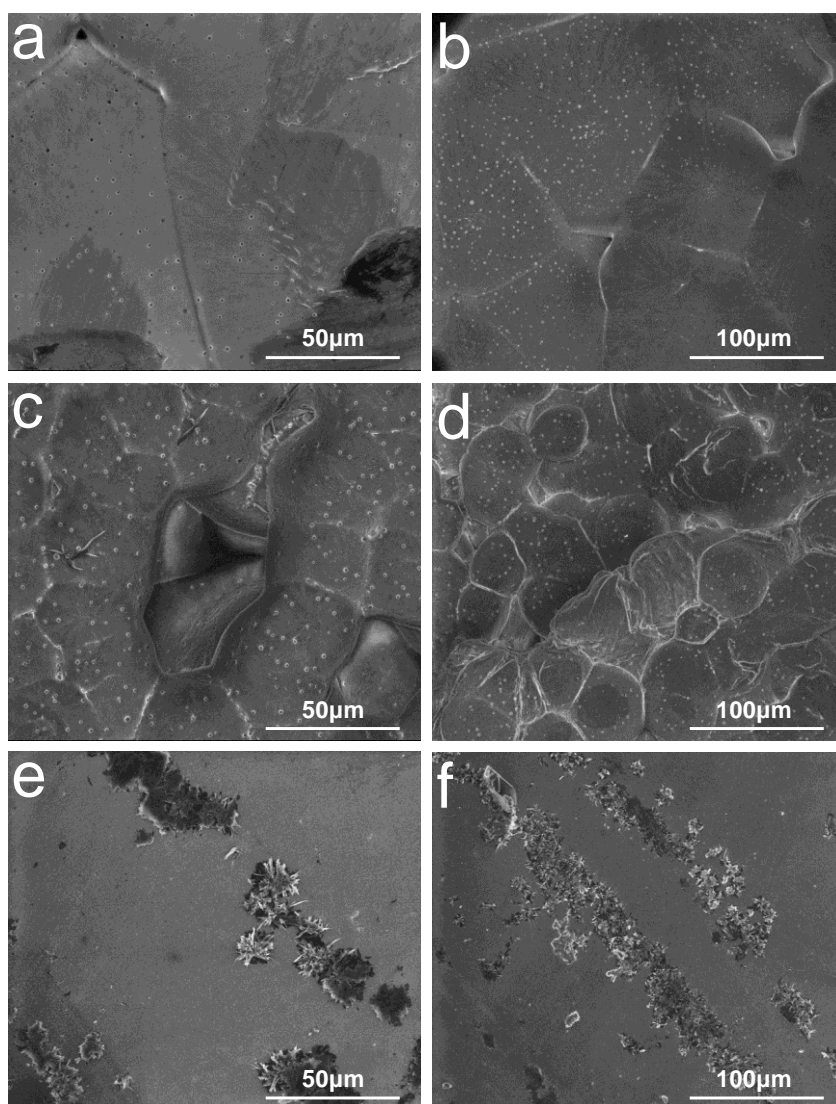


Figura 18. Micrografías de SEM de M3 en (a, b) PP, (c, d) PP/1%PPgAM y (e, f) LLDPE/M3 a 1.5% de concentración.

3.4.4 Presencia de excímeros de 2,2'-(1,4-fenilendivinilen)bis-5,7-dicloro-8-acetoxiquinolina (M4) en polímeros

Los espectros de emisión de las películas con el producto M4 se muestran en la Figura 19a. Se observa que la emisión del excímero a 523nm es semejante en los tres polímeros. Al observar las películas bajo la lámpara UV (Figura 19b), hay una emisión semejante para la película de PP y la de LLDPE, mientras que la película con 1% de PPgAM presenta zonas con diferente emisión.

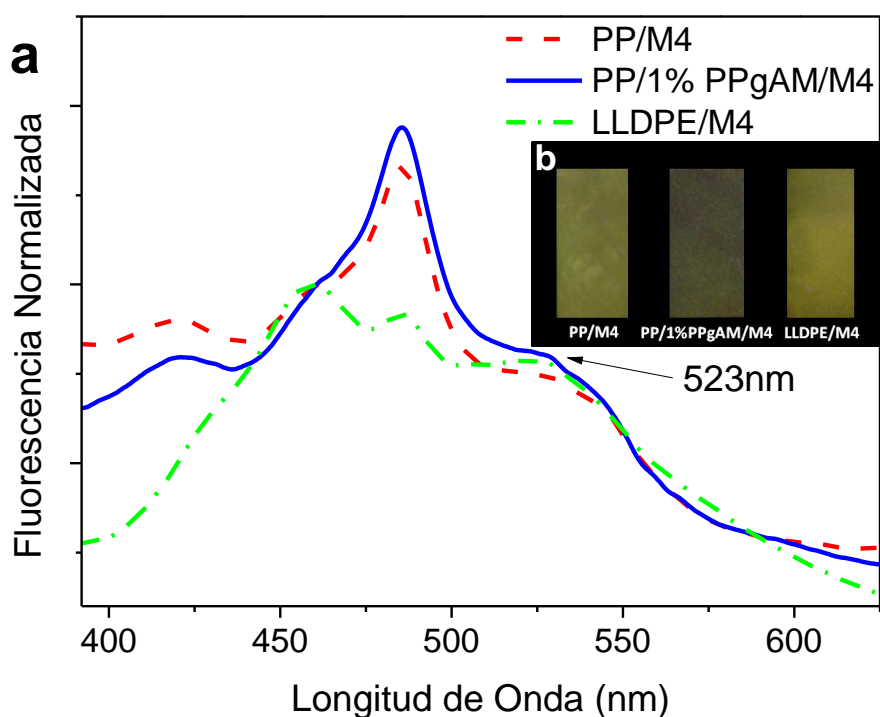


Figura 19. (a) Espectros de emisión de fluorescencia de polímeros con 1.5% en peso de M4. (b) Imagen digital bajo luz UV (365nm) de polímeros fluorescentes.

En las micrografías de SEM (Figura 20) se puede distinguir las esferulitas presentes en el PP y PP/1%PPgAM. Las esferulitas de mayor tamaño están presentes en el PP, esta característica es debida a que no presenta en su estructura grupos nucleantes como el anhídrido maleico, que generaría esferulitas de menor tamaño y de formas más irregulares, característica mostrada en la película de PP/1%PPgAM.

Se observa que en algunas regiones de la superficie de PP hay la formación de cristales de M4, los cuales no son muy abundantes en la muestra, lo que podría ser la causa de que no se presenta una intensidad de emisión más alta. Mientras que en la superficie de LLDPE si hay formación de cristales en forma de fibrillas[59], pero no influye de manera considerable en un incremento en la intensidad en la emisión de la película.

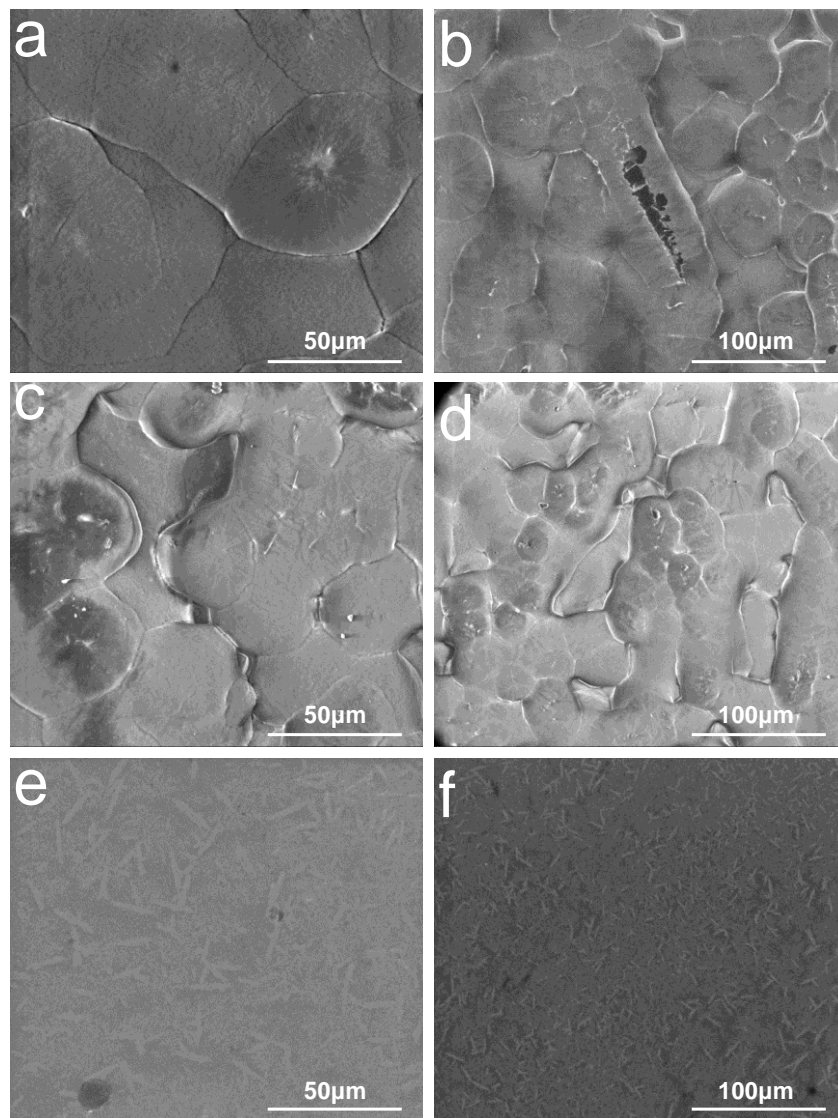


Figura 20. Micrografías de SEM, (a, b) PP/M4; (c, d) PP/1%PPgAM/M4; (e, f) LLDPE/M4 a 1.5% de M4.

En general, se puede concluir que la estructura del producto fluorescente es muy importante para la obtención de las propiedades ópticas de la película. Se observó que los productos que en su estructura química tiene átomos de oxígeno como en M2, M3 y M4, son los que mostraron bajas emisiones. Siendo

M1 el producto que presenta la más alta emisión en los tres polímeros. La diferencia isomérica para-meta entre las estructuras M2 y M4 no parece influir en las propiedades de fluorescencia de estos compuestos dentro de las matrices poliméricas.

El compuesto M1 además de presentar la intensidad más alta, es el único que cristaliza en la superficie del polímero, aparentemente la falta de grupos laterales en la estructura del compuesto y la ausencia de grupos acetoxi, favorece a la cristalización y a un aumento en la emisión de fluorescencia de las películas.

Por lo que se puede suponer que los grupos acetoxi, están actuando como inhibidores de la emisión de los productos y de las películas en las que se han mezclado, ocasionando la disminución de la fluorescencia.

3.5 Efecto de la concentración de los compuestos fluorescentes en la dispersión y fluorescencia de los polímeros.

3.5.1 Formación de excímeros

Las películas de PP, PP/1%PPgAM y LLDPE con M1 a concentraciones de 0.01, 0.05, 0.5, 1.0 y 1.5 % en peso se observaron bajo una lámpara de luz UV ($\lambda=365$ nm).

Las películas de los tres polímeros muestran variaciones en su emisión de fluorescencia, pero en todas se observa que a baja concentración de M1 en la película hay una emisión de color azul, comportamiento característico de M1 cuando está en solución diluida. A medida que se aumenta la concentración, se va favoreciendo a la formación de agregados en el polímero, pues las películas presentan emisiones de color amarillo – verde a altas concentraciones, lo que se relaciona con la emisión de M1 en estado sólido.

En la Figura 21a y 21b, se muestran las películas de PP/M1 y PP/1%PPgAM a las distintas concentraciones, a partir de una concentración de 0.5% comienza la formación de agregados del M1 que son visibles a simple vista. En PP hay una mayor cantidad de agregados pequeños, mientras que en la película de PP%1%PPgAM los agregados son menos pero aparentemente de mayor tamaño. En la película de LLDPE (Figura 21c), se obtiene la formación de agregados a partir de 1.0% de concentración.

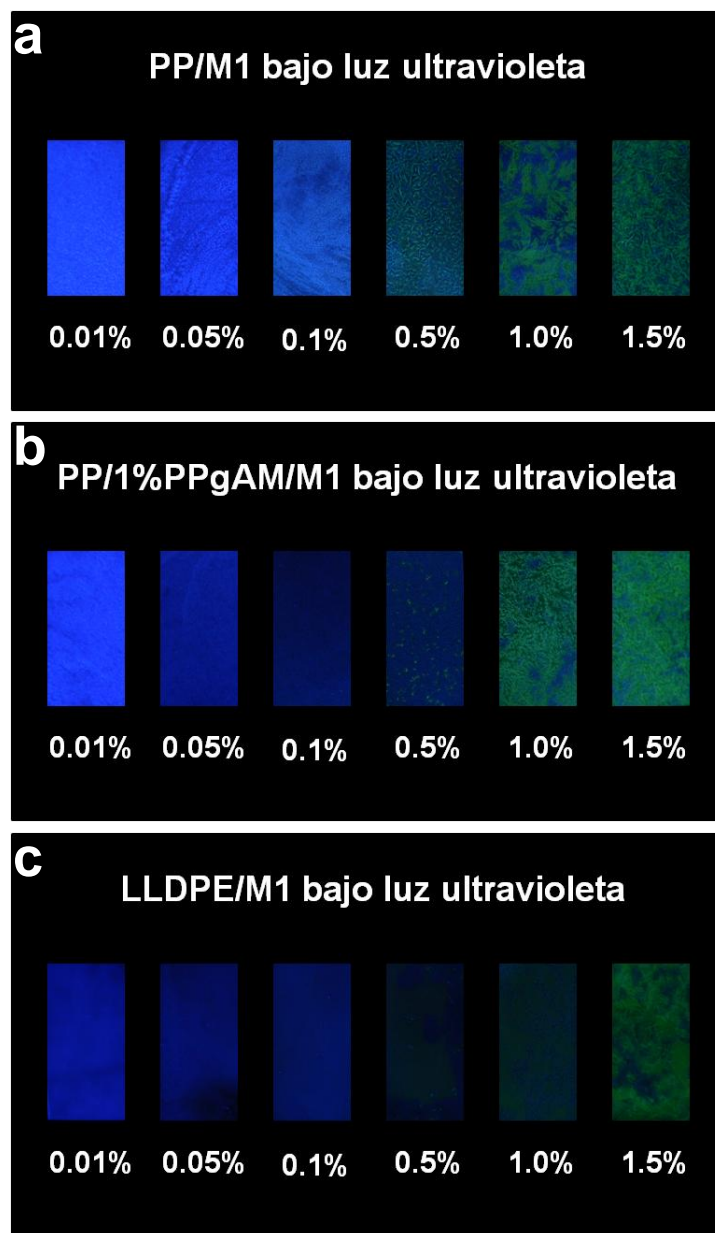


Figura 21. Imágenes bajo lámpara de UV de películas poliméricas a diferentes concentraciones. ($\lambda=365\text{nm}$).

En la Figura 22, se muestran las emisiones de las películas, a bajas concentraciones del producto M1 se observa la banda de emisión de 441nm,

que es semejante a la emisión del producto en solución (color azul), es decir, al monómero[60, 61].

Al incrementar la concentración de M1, se aprecia el cambio de emisión de las películas, ya que la banda de emisión del monómero va disminuyendo y al mismo tiempo aparecen las bandas de emisión a 505nm y 535nm, estas emisiones son características del compuesto M1 en estado sólido. El aumento de la concentración de M1 genera agregados moleculares, debido al desarrollo de interacciones $\pi - \pi$ entre las moléculas de M1, propiciando de esta forma cambios en la emisión de fluorescencia (amarillo – verde), las cuales son asociadas al excímero[62].

Entre los polímeros se observan diferencias en la intensidad de emisión de la banda del monómero (440nm), siendo más alta en PP y PP/1%PPgAM (Figura 22a y 22b) y menor en LLDPE (Figura 22c). Lo anterior se debe a que el PP tiene un grado de cristalinidad más alto que el LLDPE y está determinado que la cristalinidad favorece a la formación y dispersión de agregados[63]. Cuando se incorporó el 1% de PPgAM se obtuvo la mayor intensidad de emisión de los tres polímeros, este comportamiento se debe a la presencia del grupo anhídrido maleico porque genera un aumento en la formación de agregados ya que actúa como un agente nucleante en el polímero[25].

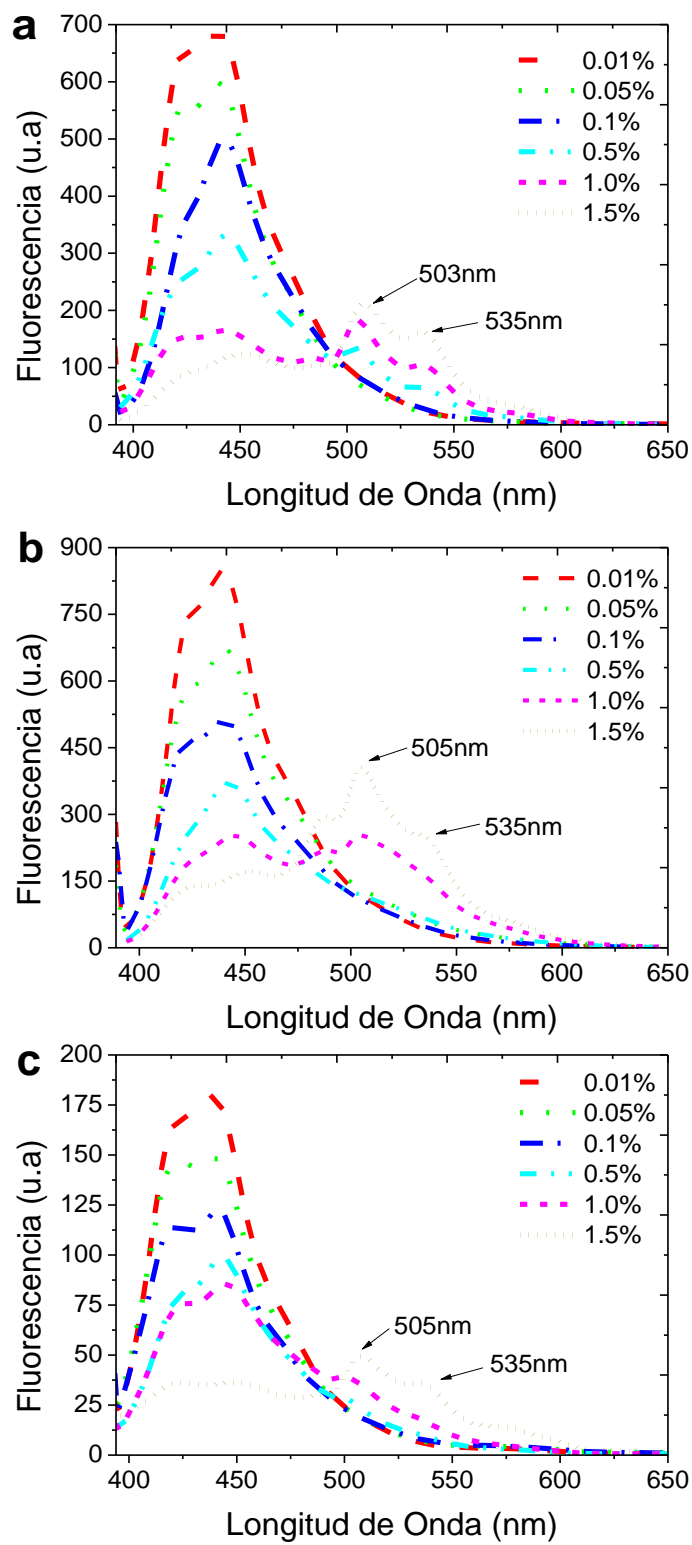


Figura 22. Espectros de emisión a) PP/M1, b) PP/1%PPgAM/M1, c) LLDPE/M1.

Se realizaron experimentos de calentamiento a las películas de PP, PP/1%PPgAM y LLDPE mezcladas con 0.5% del producto M1. Los experimentos consistieron en someter a las películas a una temperatura de 130°C con diferentes tiempos de calentamiento (15min, 30min, 45min, 60min).

En la Figura (Figura 23), se muestran los espectros de emisión, en la columna izquierda (Figura 23a, c y d) están los espectros a diferente tiempo de calentamiento sin normalizar, mientras que la columna de la derecha (Figura 23b, d y f) se muestran los espectros normalizados a la posición de la banda de emisión del monómero.

En los espectros sin normalizar, se observa que al aumentar el tiempo de calentamiento, la intensidad de emisión de la banda de 441nm (banda del monómero) incrementa, lo que sugiere que el calentamiento favorece el rompimiento del excímero y la emisión que se observa sería la del producto como una molécula individual. También se observó un cambio por el tipo de polímero, mostrando que la intensidad más alta es en la película de PP/1%PPgAM al tiempo máximo de calentamiento (60min). Esto puede atribuirse a la presencia del grupo anhídrido maleico que propicia la formación de mayor cantidad de agregados por su efecto nucleante[63, 64]. En los espectros normalizados a la emisión del monómero, aparece la banda asociada al excímero en el PP, mientras que en el resto de los polímeros se observa un hombro de la banda centrada a 441 nm. Por lo que se decidió usar 60min como tiempo de calentamiento ya que en este tiempo se logró romper el excímero y alcanzar una alta intensidad de emisión del monómero.

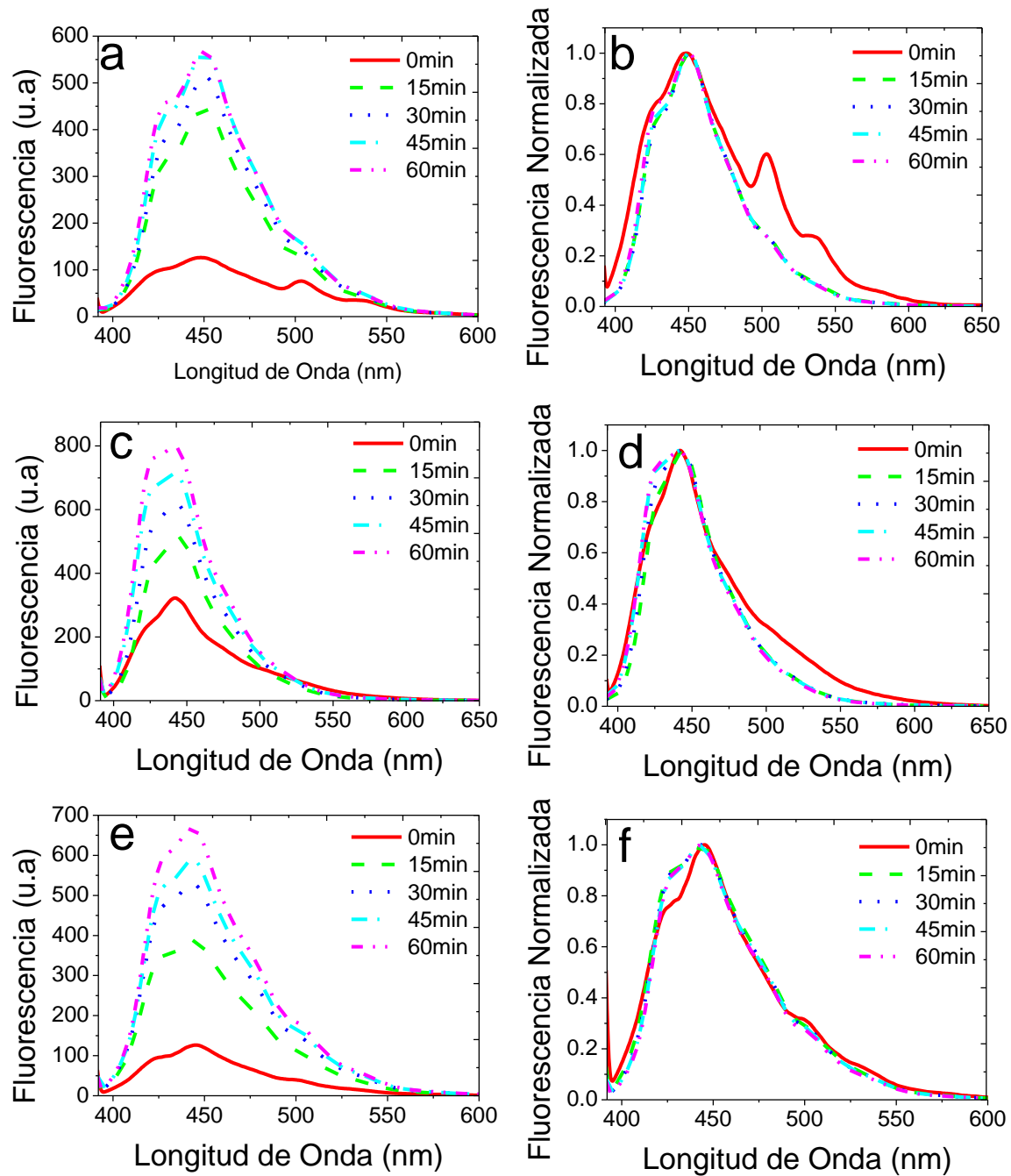


Figura 23. Espectros de emisión de películas con 0.5% de M1 a diferentes tiempos de calentamiento (a, b) PP/M1, (c, d) PP/PP1%PPgAM, (e, f) LLDPE.

3.5.2 Dispersión de excímeros por tratamiento térmico

Se sometieron al tratamiento térmico las películas de los tres polímeros a las diferentes concentraciones del producto M1. En la Figura 24 se muestran los espectros de emisión de las películas con 0.5, 1.0 y 1.5% de M1 antes y después del tratamiento térmico. En todas las películas aparecen tanto la banda de emisión de la molécula de M1 en solución (441nm) como la banda del excímero (505 nm). La mayor intensidad de la banda del excímero ocurre a 1.5% de concentración del M1 en los tres polímeros. Después del tratamiento térmico, el pico asociado a la presencia del excímero disminuye de intensidad considerablemente, siendo más evidente en la película de PP y LLDPE. Mientras que en la película con 1% de PPgAM aun se presenta un hombro en la misma posición donde aparece el excímero. Como ya se había mencionado, un grado más alto de cristalinidad de los polímeros, favorece al desarrollo de agregados de M1, esto se observó en ambas muestras de PP[45, 63].

Los agregados de M1 fueron dispersados durante el tratamiento térmico, favoreciendo la orientación de moléculas aisladas del fluoróforos[25]. La presencia del grupo anhídrido maleico en la película de PP (Figura 24b), promueve un cambio de polaridad en el polímero, lo que ayuda a tener una mejor compatibilidad con el producto M1. De tal manera que los agregados de M1 son más estables al tratamiento térmico ya que no llega a desaparecer por completo la banda de emisión del excímero.

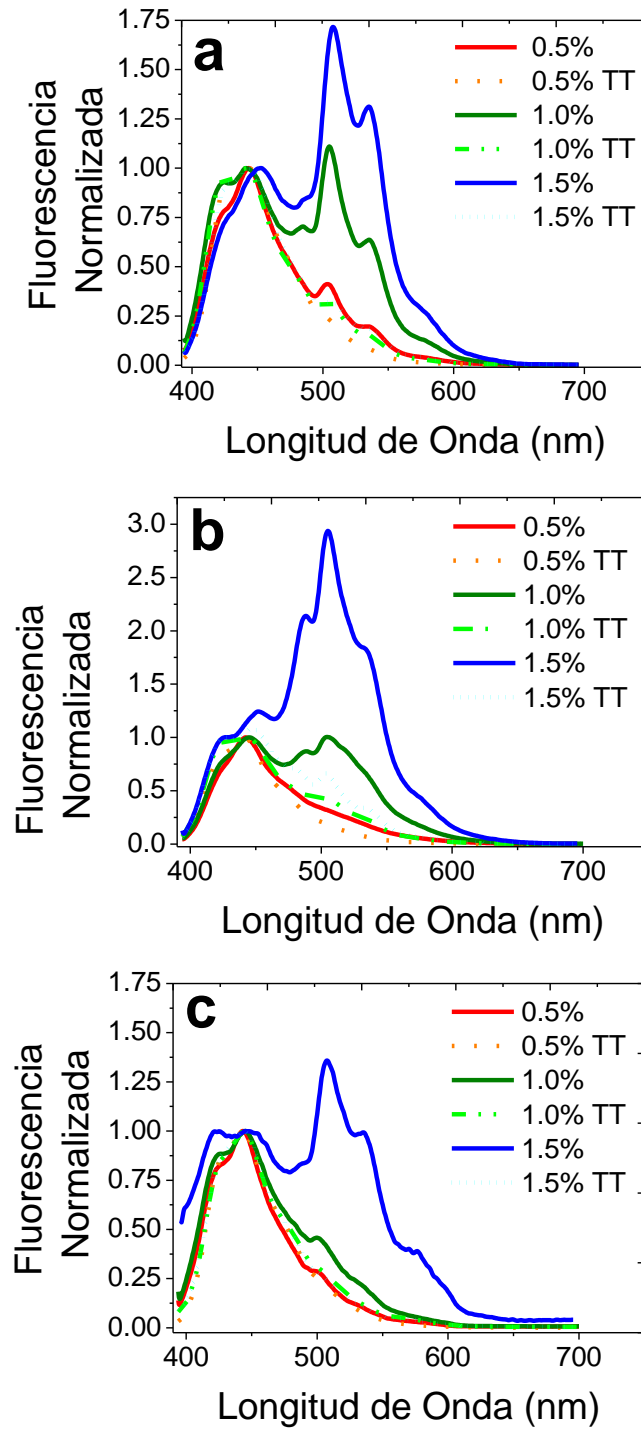


Figura 24. Espectros de emisión de las películas de a) PP/M1, b) PP/1%PPgAM/M1 y c) LLDPE/M1 a 1% de concentración, antes y después del tratamiento térmico.

Se considera que la flexibilidad del LLDPE (Figura 24c) favorece la dispersión de M1, después de que la película ha sido sometida al tratamiento térmico. Este comportamiento radica en el hecho de que el polímero LLDPE tiene cadenas cortas en su estructura molecular. Por lo tanto, esta propiedad le permite moverse con mayor facilidad, en comparación de polímeros más cristalinos o con cadenas menos ramificadas como el polipropileno[50]. Esta situación se ve reflejada en el espectro de emisión del LLDPE (Figura 24c), mostrando una disminución considerable de los excímeros. Dentro de la matriz del LLDPE hay una mejor dispersión de M1 por efectos del tratamiento térmico y de la movilidad del polímero.

3.5.3 Efecto en las propiedades ópticas de las películas fluorescentes derivado de los tipos de procesamiento.

Las películas que previamente se habían elaborado por evaporación de solvente (casting) fueron moldeadas por compresión y sometidas al tratamiento térmico. En la Figura 25 se muestran los espectros de emisión entre las películas moldeadas antes y después del tratamiento térmico.

Se observa en ambos espectros la presencia de bandas de emisión a 441nm y 505nm asociada al monómero y excímero de M1 respectivamente. La intensidad de emisión de las películas antes del tratamiento térmico es semejante para ambos tipos de películas.

Después del tratamiento térmico, la banda del excímero de la película elaborada por evaporación disminuye considerablemente mientras que en la película prensada la disminución no es semejante.

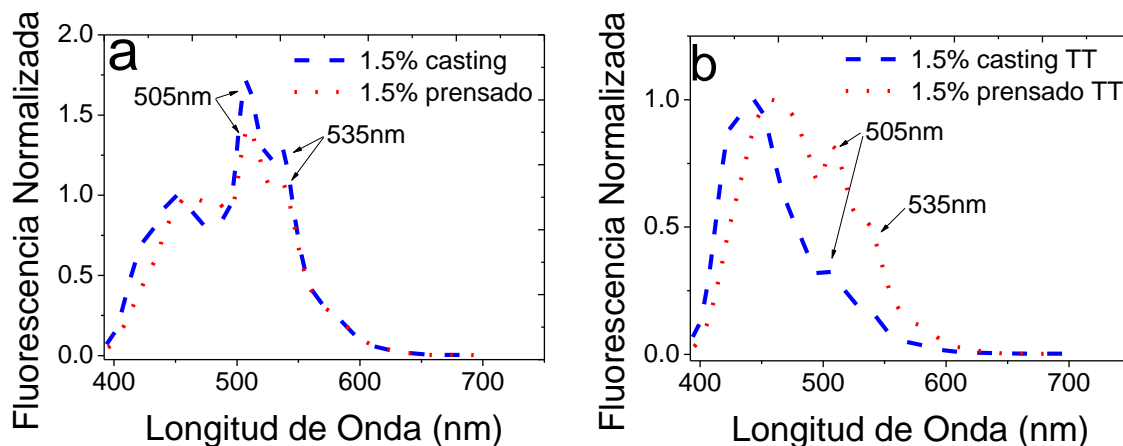


Figura 25. Espectros de emisión de películas de PP/M1 con 1.5% de M1 antes (25a) y después del tratamiento térmico (25b), elaboradas por casting y prensado.

La preparación de película por evaporación de solvente provoca que el polímero cristalice, generando esferulitas de mayor tamaño, por lo tanto el grado de cristalinidad es mayor en las películas elaboradas por prensado[65, 66]. De tal manera que el grado de cristalinidad del polímero favorece la formación de agregados moleculares del fluoroforo, relacionando esta característica con el aumento en la intensidad de emisión del excímero.

3.5.4 Cambios microestructurales por calentamiento de películas elaboradas por evaporación de solvente.

Las películas de los polímeros con 1.0% de M1 fueron observadas en un microscopio óptico provisto con una platina de calentamiento. En las micrografías de la película de PP/M1 a temperatura ambiente (Figura 26a) se observan las esferulitas del polímero. Al incrementar la temperatura a 160°C, desaparecen las esferulitas debido a que funde el polímero, permitiendo observar los cristales de M1[29, 67, 68].

Al alcanzar 200°C, se observó que los cristales de M1 desaparecen probablemente porque se funden, se mezclan con el polímero o se mueven del plano de observación. Durante el enfriamiento, se observan nuevamente los cristales de M1, los cuales aparentemente no tienen la misma morfología que al inicio del calentamiento (Figura 26f).

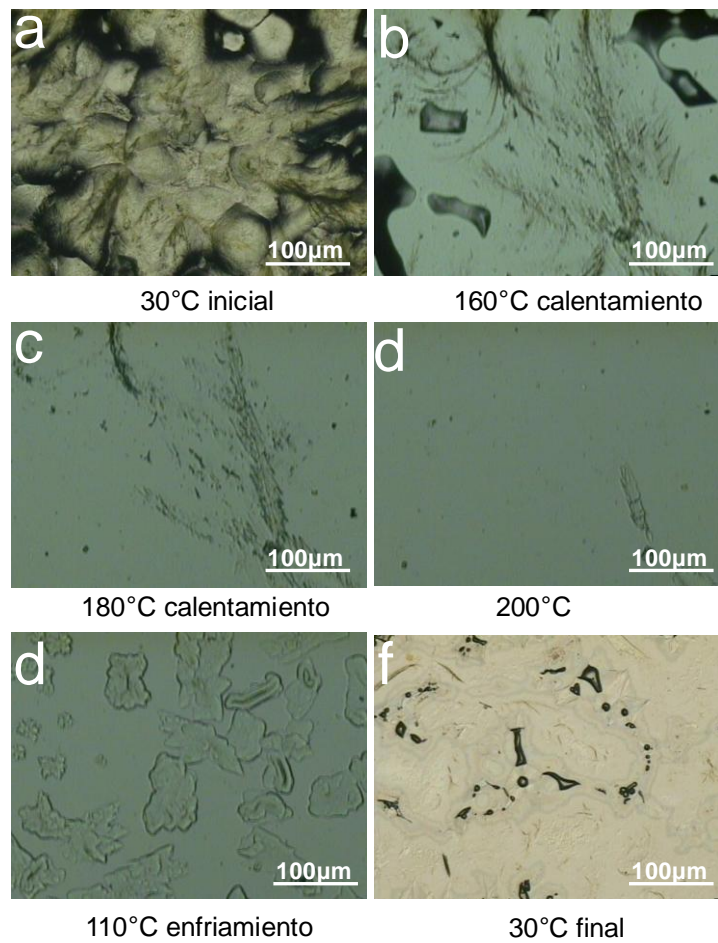


Figura 26. Micrografías del barrido de temperaturas de PP/M1 a 1.0%.

En la película de PP/1%PPgAM/M1 a temperatura ambiente (Figura 27) se observa los cristales de M1 de forma tipo mosaico [69, 70] semejante a lo observado por SEM. Al calentar la muestra, se presentó un re-reordenamiento de M1 ya que los cristales se encontraron más dispersos y de menor tamaño. Al enfriar la muestra, los cristales emergieron a la superficie del polímero.

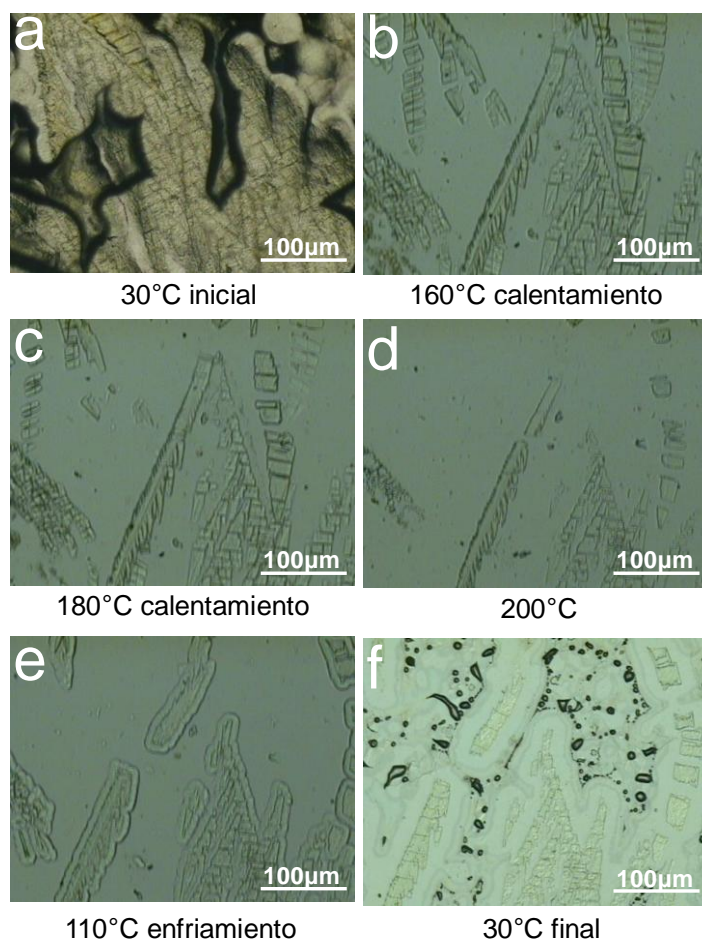


Figura 27. Micrografías del barrido de temperaturas de PP/1%PPgAM/M1 a 1.0%.

En las películas de LLDPE/M1 (Figura 28), se observa la formación de agregados en la superficie del polímero, estos agregados se presentan en formas de arborescencia de tipo dendrítica[57].

Cuando se lleva a cabo el calentamiento y a medida que aumenta la temperatura, se aprecia que los agregados se van dispersando de la superficie del polímero, posiblemente porque se funden y se dispersan en el polímero.

Al comenzar el proceso de enfriamiento de la película, los agregados no vuelven a cristalizar en forma dendrítica en el polímero. Lo anterior se relaciona con los resultados obtenidos en los espectros de emisión de la película LLDPE/M1 con 1.0% de concentración, ya que después del tratamiento térmico la banda de emisión del excímero disminuyó considerablemente.

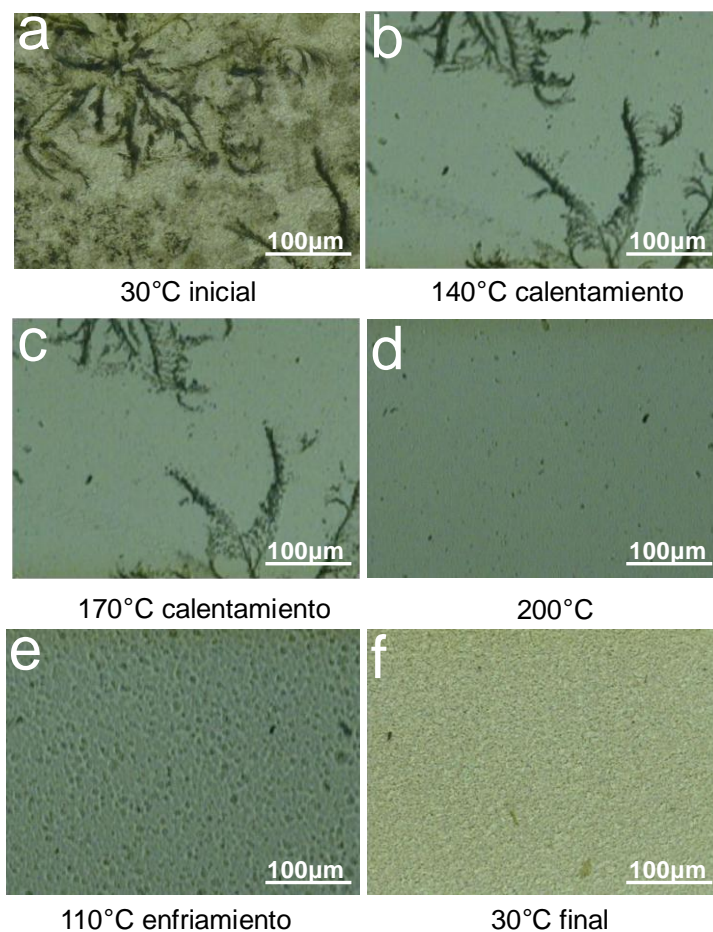


Figura 28. Micrografías del barrido de temperaturas de LLDPE/M1 a 1.0%.

3.6 Formación de excímeros del producto M1 en películas de polímeros termoplásticos elaboradas por criomezclado

3.6.1 Formación de excímeros

Se elaboraron películas a partir de criomezclado a tres distintas concentraciones (0.01%, 0.5% y 1.5%) de M1 en los diferentes polímeros (PP, PP/1%PPgAM y LLDPE).

En la Figura 29 se muestran los espectros de emisión e imágenes bajo la luz UV de las películas a las diferentes concentraciones de M1. En el espectro de las películas con 0.01% de M1 (Figura 29a), se observa la banda de emisión a 441nm del monómero, la cual está presente en todos los polímeros. Además las películas muestran una emisión azul al estar bajo la lámpara de luz UV ($\lambda=360\text{nm}$) debido a la baja concentración de M1. Al aumentar la concentración a 0.5% de M1 (Figura 29c), no se observó la formación excímeros y aun se mantiene la emisión del monómero a 441 nm.

Las películas bajo luz UV emiten en color azul y se aprecian algunas partículas de M1 en los polímeros, siendo el LLDPE el de menor intensidad. A la concentración de 1.5% de M1, en el espectro de emisión (Figura 29e) aparece la banda del excímero (505nm) y la del monómero es solo un hombro.

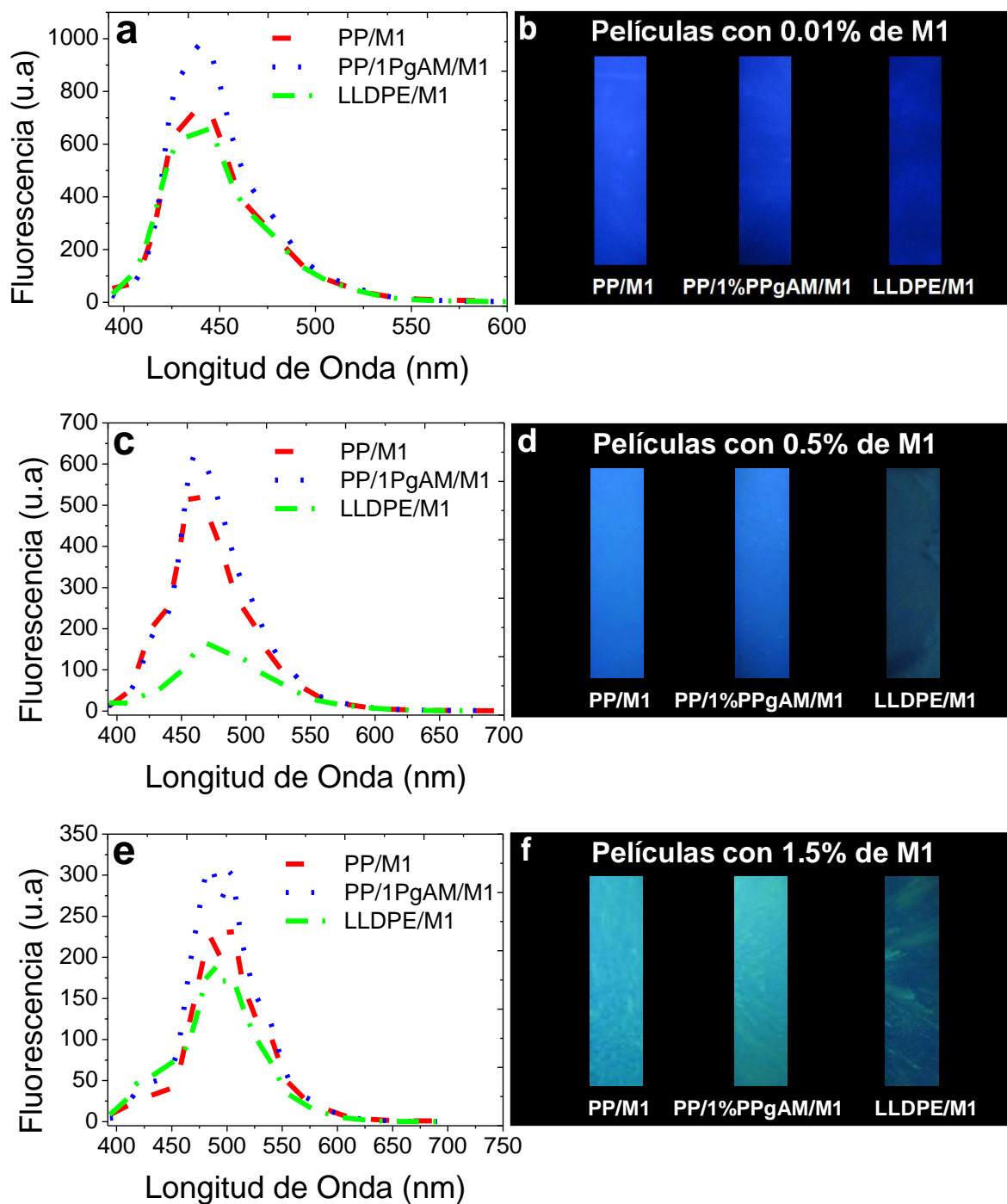


Figura 29. Películas de polímeros con 0.01%, 0.5% y 1.5% en peso de M1;
(a, c, e) Espectros de emisión y (b, d, f) Imagen bajo luz UV (365nm).

Sin embargo, en todos los espectros de emisión, la película PP/1%PPgAM/M1 es la de mayor intensidad que el observado en los otros dos polímeros, debido a la presencia del anhídrido maleico y a su cristalinidad. Las propiedades semicristalinas del PP, la disminución del tamaño de cristal del producto M1 y un mejor mezclado ocasionado por la criomolienda, son factores que se combinan y se ven reflejados en el aumento en la intensidad de la emisión de la película[71].

Aparentemente el método de mezclado influye en la formación de agregados, puesto que la criomolienda genera tamaños de partícula más pequeños y posiblemente no favorezca al apilamiento molecular, sino hasta concentraciones más altas del producto M1.

3.6.2 Comportamiento mecanocrómico por calentamiento

Se sometieron a tratamiento térmico las películas obtenidas a partir de la crio-molienda. En la Figura 30 se muestran los espectros de emisión de las películas de los tres polímeros a una concentración de 1.5% en peso de M1, antes y después del calentamiento.

En los espectros de emisión antes del calentamiento, se observan las bandas asociadas al monómero (441nm) y al excímero (505nm, 535nm) las cuales varían de intensidad según el tipo de polímero.

Después del tratamiento térmico las emisiones de las películas cambian a longitudes de mayor energía, así como la disminución de la banda asociada a los excímeros debido al calentamiento al que fue expuesta la película[72-74].

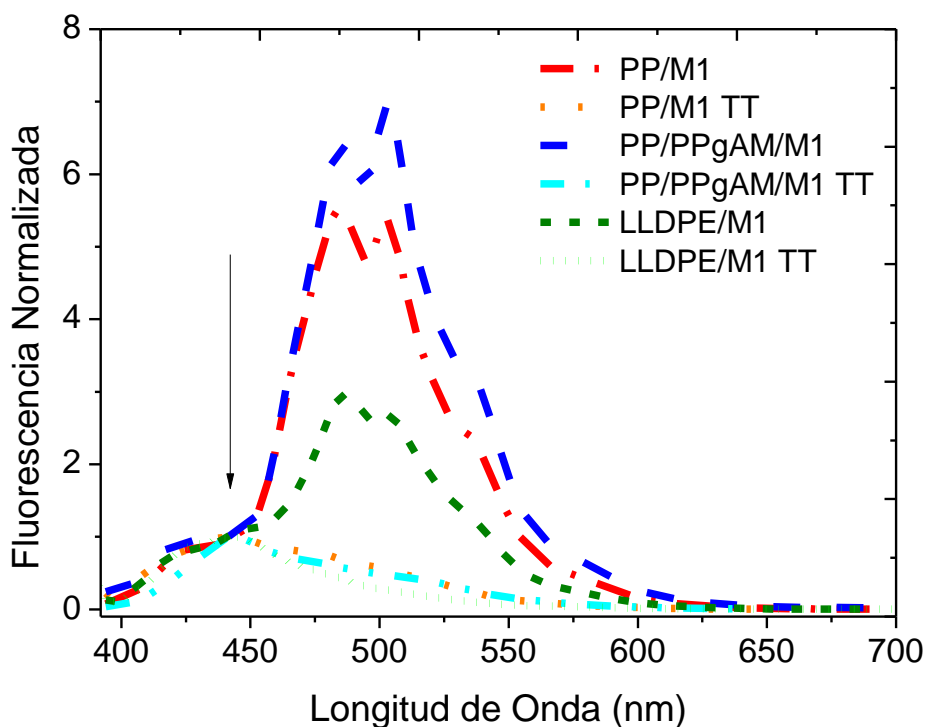


Figura 30. Espectros de emisión de películas criomezcladas con 1.5% en peso de M1 antes y después del tratamiento térmico; espectro normalizado a 441nm.

La película de LLDPE con el compuesto M1 a 0.5% de concentración fue sometida a deformación mecánica (Figura 31), en una máquina de tensión usando una velocidad de deformación de 10mm/min. La película presenta dos diferentes emisiones al observarse bajo la lámpara de luz UV, la zona sin

orientar que son los extremos de la película, presentan una emisión verde-amarillo. La zona orientada, que corresponde a la zona central de la muestra, tiene una emisión azul (Figura 31b). El cambio de emisión ocasionado por la deformación mecánica propicia una modificación en las interacciones intermoleculares del fluoróforo que se encuentra disperso en el polímero[75].

En el caso de las películas a una concentración de 1.5% de M1 no se llegaron a deformar, es decir, las películas se fragmentaron durante la prueba, por lo que no fue posible su deformación mecánica.

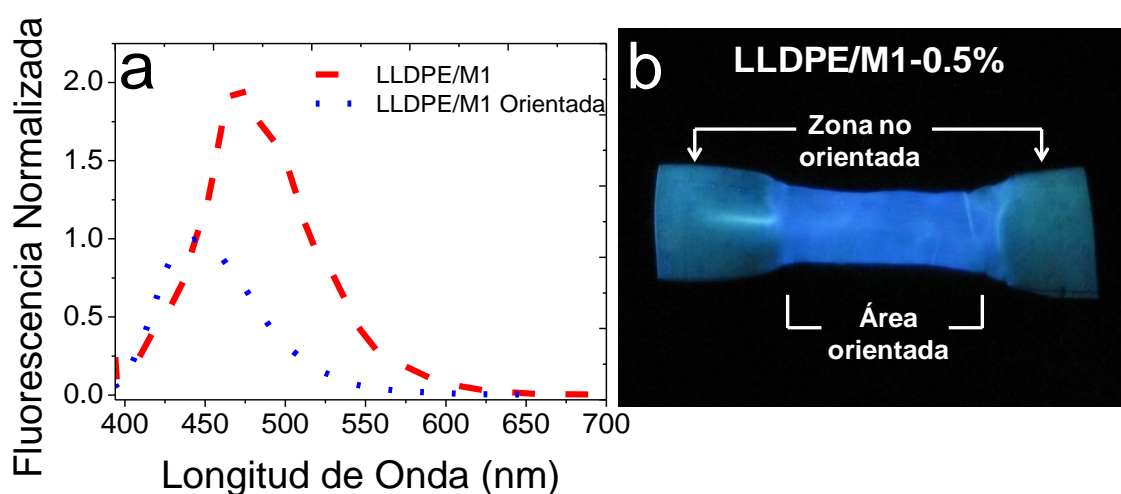


Figura 31. Películas criomezcladas de LLDPE con 0.5% en peso de M1;

(a) Espectros de emisión y (b) Imagen bajo luz UV (365nm).

CAPITULO 4

CONCLUSIONES

Con base a la discusión de los resultados obtenidos, se puede determinar que la ruta de síntesis de Knoevenagel propuesta para la obtención de los productos fluorescentes es la adecuada, ya que se logró la obtención de estos productos. De igual forma, se consiguió la incorporación de los productos fluorescentes en las matrices poliméricas por los distintos métodos de mezclado.

Se logró determinar que los productos fluorescentes forman agregados en los polímeros, cuando se mezclan a concentraciones mayores de 0.5% en peso, así como también, se observó que solo el compuesto M1 cristaliza en la superficie de las películas obtenidas a partir de evaporación de solvente.

Se estableció que la intensidad de emisión de los productos fluorescentes está relacionada a su estructura molecular, mostrando la mayor intensidad el producto M1 en comparación de los otros productos, esto es indicativo que la presencia de oxígeno en los productos M2, M3 y M4 disminuyó considerablemente su intensidad de emisión.

Con la disminución de la emisión de los agregados y el aumento en la emisión del monómero, se comprueba que se llevó a cabo la ruptura de los agregados ocasionado por los tratamientos térmicos y mecánicos a los cuales fueron sometidas las películas.

Por lo tanto, se concluye que la incorporación de pequeñas cantidades de los compuestos fluorescentes dentro de las matrices poliméricas, originan compositos con propiedades ópticas que son modulables en su emisión. Y los cambios en la emisión de las películas poliméricas, originados por estímulos externos dan la posibilidad de usar los compuestos fluorescentes como sensores internos de deformación.

BIBLIOGRAFÍA

1. Georgiev, N.I., et al., *Design and synthesis of pH-selective fluorescence sensing PAMAM light-harvesting dendrons based on 1,8-naphthalimides*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014. **190**: p. 185-198.
2. Mulla, D.J., *Twenty five years of remote sensing in precision agriculture: Key advances and remaining knowledge gaps*. Byosystems Engineering, 2013. **114**(4): p. 358-371.
3. Ishii, J., et al., *Microbial fluorescence sensing for human neurotensin receptor type 1 using Gα-engineered yeast cells*. Analytical Biochemistry, 2013.
4. Tfelt-Hansen, J. and E.M. Brown, *Calcium sensing receptor (CaSR)*. Encyclopedia of Biological Chemistry, 2013: p. 326-330.
5. Huotari, J., et al., *Gas sensing properties of pulsed laser deposited vanadium oxide thin films with various crystal structures*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2013. **187**: p. 386-394.
6. Chu, M.X. and K. Miyajima, *Soft contact lens biosensor for in situ monitoring of tear glucose as non-invasive blood sugar assessment*. Talanta, 2011. **83**(3): p. 960-965.
7. Geddes, C.D. and J.R. Lakowics, *Topics in Fluorescence Spectroscopy-Glucose Sensing*. 1 ed. Vol. 11. 2006, New York: Springer.
8. Krishnan, D. and H.T. Johnson, *Light-induced deformation in a liquid crystal elastomer photonic crystal*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2013.
9. Crenshaw, B.R., et al., *Deformation Induced Color Changes in Mechanochromic Polyethylene Blends*. Macromolecules, 2007. **40**: p. 2400-2408.
10. Lakowicz, J.R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy* 3ed. 2006, New York: Springer. 923.
11. Valeur, B., *Formation of excimers and exciplexes*, in *Molecular fluorescence, principles and applications*. 2001, Wiley-VCH: Illinois. p. 95.
12. De Clerk, K., et al., *Applied Polymers Science*, 2003. **90**.

13. De Souza, M., et al., *Synthesis of Materials*, 2000. **539**.
14. Crano, J.C. and R.J. Guglielmetti, *Organic Photochromic and Thermochromic compounds in Topics in Applied Chemistry* 1999, Springer: New York.
15. Caruso, M.M., et al., *Mechanically Induced Chemical Changes in Polymers Materials*. American Chemical Society, 2009. **109**.
16. Li, H., et al., *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2004. **205**.
17. Groutas, W.C., *Mecanismos de reacción en química orgánica*, M.G. Hill, Editor. 2002: México. p. 83-85.
18. Liang, F., et al., *Synthesis, characterization, photoluminescent and electroluminescent properties of new conjugated 2,2'-(arylenedivynylene)bis-8-substituted quinolines*. J. Mater. Chem., 2003. **13**: p. 1392-1399.
19. Morrison, R.T. and R.N. Boyd, *Química Orgánica*. 5 ed. 1998, México: Pearson Educación. 1478.
20. Morrison, R.T. and R.N. Boyd, *Química Orgánica*. 5 ed. 1998, México: Pearson Addison Wesley. 1480.
21. McMurry, J., *Química Orgánica*. 5 ed. 2008, Estados Unidos: Cengage Learning. 1354.
22. Jaramillo, J.L., L.P. García, and C.V. Hernandez, *Reacción de knoevenagel: Síntesis del ácido cinámico*. 2012, Universidad del Atlántico: Colombia. p. 1-4.
23. Meléndez, A.R.G., *Nuevas moléculas conjugadas de tipo fenilenvinilideno portadores de quinolinas. Síntesis convencional y mecanosíntesis, caracterización y elaboración de nanopelículas para el desarrollo de diodos semiconductores*, in *Instituto de ciencias básicas e ingeniería* 2007, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo Pachuca, Hgo.
24. Pucci, A., R. Bizzarri, and G. Ruggeri, *Polymer composites with smart optical properties*. Soft Matter, 2011. **7**(8): p. 3689-3700.
25. Pucci, A. and G. Ruggeri, *Mechanochromic polymer blends*. Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**(23): p. 8282-8291.

26. Hsu, L., C. Weder, and S.J. Rowan, *Stimuli responsive, mechanically adaptive polymer nanocomposites*. Journal of Materials Chemistry, 2010. **21**: p. 2812-2822.
27. Gutiérrez, A.R., et al., *Síntesis y Mecanosíntesis de fenilendivinilenbisquinolinas para la optoelectrónica*. Superficies y Vacío, 2010. **23**: p. 73-79.
28. Crenshaw, B.R. and C. Weder, *Phase separation of excimer forming fluorescent dyes and amorphous polymers: A versatile mechanism for sensor applications*. Advanced Materials, 2005. **17**: p. 1471-1476.
29. Kim, Y., et al., *Highly Emissive Conjugated Polymer Excimers*. American Chemical Society, 2005. **127**: p. 13726-13731.
30. Liao, Y., et al., *Theoretical Study on the Electronic Structure and Optical Properties of Mercury-Containing Diethynylfluorene Monomer, Oligomer and Polymer*. Organometallics, 2005. **24**: p. 385-394.
31. A., A.H.J., *Modelamiento y control de una ventana de material cromogénico*, in *Universidad de Colombia*. 2010: Bogota.
32. Bamfield, P. and M.G. Hutchings, *Chromic Phenomena, Technological Applications of Colour Chemistry*. RSC Publishing, 2010. **4**: p. 1-17.
33. Meerwein, G., B. Rodeck, and F.H. Mahnke, *Color, Communication in architectural space*. 2007, Birkhauser.
34. Schnabel, W., *Polymers and light*. 1 ed. 2007, Germany: Wiley-Vch.
35. Roy, D., J.N. Cambre, and B.S. Sumerlin, *Future perspectives and recent advances in stimuli responsive materials*. Progress in polymer science, 2009. **35**.
36. Burnworth, M., S.J. Rowan, and C. Weder, *Fluorescent sensors for the detection of chemical warfare agents*. Chemistry a european journal, 2007. **13**: p. 7828-7836.
37. DOW, *Información de hoja técnica de DOWLEX 2045 resina de polietileno*. 2011. **1**: p. 3.
38. Chemtura, *Información técnica de polybond 3200 polímero modificado*. , 2009. **1**: p. 1.
39. Indelpro, *Hoja de datos del producto homopolímero de polipropileno*. , 2012. **1**: p. 1.

40. Pucci, A., et al., *Linear low density polyethylene (LLDPE) films containing perylene dyes as stress-strain luminescent indicators*. e-Polymers, 2009. **58**: p. 1-11.
41. House, H.O., *Reacciones Modernas de Síntesis Orgánica*. 1980, España: Reverté. 312.
42. Lambert, J.B., *Organic Structural Spectroscopy*. 2 ed. 1998: Prentice Hall. 552.
43. Frosch, T., M. Schmitt, and J. Popp, *Raman spectroscopic investigation of the antimalarial agent mefloquine*. Analytical and bioanalytical chemistry, 2007. **387**(5): p. 1749-1757.
44. Ozeki, T., M. Odziemkowski, and D.E. Irish, *Study of adsorption, condensation, orientation, and reduction of quinoline molecules on a pure mercury electrode using Raman microprobe spectroscopy*. Journal of Solution Chemistry, 2000. **29**(10): p. 861-878.
45. Pucci, A., et al., *Bis(benzoxazoly)stilbene excimers as temperature and deformation sensors for biodegradable poly(1,4-butylene succinate) films*. Journal of Materials Chemistry, 2006. **17**: p. 783-790.
46. Smith, W.F., *Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales*. 3 ed. 1998, Madrid: McGraw Hill. 707.
47. Askeland, D.R. and P.P. Phulé, *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. 4 ed. 2009, México: Cengage Learning. 1004.
48. Lakowicz, J.R., *Principles of fluorescence spectroscopy*, Springer, Editor. 2006: Singapore. p. 57-60.
49. Valeur, B., *Effect of light scattering*, in *Molecular fluorescence: principles and applications*, Wiley-Vch, Editor. 2001: Germany. p. 181.
50. Pucci, A., M. Bertoldo, and S. Bronco, *Luminescent Bis(benzoxazoly)stilbene as a Molecular Probe for Poly(propylene) Film Deformation*. Macromolecular Rapid Communications, 2005. **26**: p. 1043-1048.
51. Albani, J.R., *Principles and applications of fluorescence spectroscopy*, B. publishing, Editor. 2007: France. p. 139-158.
52. Pucci, A., et al., *Threshold temperature luminescent indicators from biodegradable poly(lactic acid)/poly(butylene succinate) blends*. Journal of Materials Chemistry, 2010. **20**: p. 5843-5852.

53. Crenshaw, B.R. and C. Weder, *Deformation Induced Color Changes in Melt-Processed Photoluminescent Blends*. Chemistry of Materials, 2003. **15**: p. 4717-4724.
54. Rojas de Gáscue, B., et al., *Síntesis y caracterización de agentes compatibilizantes obtenidos a partir de polietilenos y diferentes monómeros polares*. Interciencia, 2005. **30**: p. 388-394.
55. Gáscue, B.R. and J.M.G. Fatuo, *Grado de funcionalización en poliolefinas*, in *Revista de Plásticos Modernos*. 1996: Madrid. p. 261-270.
56. Valea, A., et al., *Influencia de la formulación sobre la conducta mecánica y térmica de una aleación poliamida/polipropileno*. Anales de mecánica de la fractura, 2006. **2**: p. 503-508.
57. Freixedas, F.G., A.C. Bauzá, and O. Söhnle, *Cristalización en Disolución*. 1 ed. Conceptos Básicos. 2000, Barcelona: Reverté. 111.
58. Pucci, A., et al., *Color responsive smart polymers and biopolymers films through nanodispersion of organic chromophores and metal particles*. Progress in Organic Coatings, 2010. **72**: p. 21-25.
59. Palmans, A.R.A., et al., *Tensile orientation behavior of alkoxy-substituted bis(phenylethynyl)benzene derivatives in polyolefin blend films*. Chem. Mater, 2000. **12**: p. 472-480.
60. Chu, Q. and Y. Pang, *Aggregation and Self-Assembly of Oligo(2,5-dialkoxy-1,4-phenyleneethynylene) as: An Improved Probe to study inter and intramolecular interaction*. Macromolecules, 2005. **38**: p. 517-520.
61. Zhu, Y., et al., *Highly Luminescent 1,4-Diketo-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrole-(DPP-) Based Conjugated Polymers Prepared Upon Suzuki Coupling*. Macromolecules 2007. **40**: p. 6981-6989.
62. Yuanfeng, P., Z. Anna, and C. Pingxiong, *Preparation and Characterization of Polypropylene Grafted with ULP containing europium and photoluminescent films*. Polymer Bulletin, 2006. **56**: p. 313-320.
63. Kinami, M., B.R. Crenshaw, and C. Weder, *Polyesters with built in threshold temperature and deformation sensors*. Chem. Mater, 2006. **18**: p. 946-955.
64. Lowe, C. and C. Weder, *Synthesis and Properties of Photoluminescent 1,4-Bis-(α -cyano-4-methoxystyryl)benzenes*. Synthesis, 2002. **9**: p. 1185-1190.

65. Peacock, A.J., *Handbook of Polyethylene*. 1 ed. 2000, Estados Unidos: Marcel Dekker Inc. 537.
66. Hariri, K., T. Ruch, and G. Riess, *Block copolymers as dispersants and migration inhibitors: incorporation of fluorescent dyes in polyethylene*. e-Polymers, 2009. **63**: p. 1-15.
67. Mark, J.E., H.R. Allcock, and R. West, *Inorganic Polymers*. 2 ed. 2005, New York: Oxford. 335.
68. Peacock, A.J. and A. Calhoun, *Polymer Chemistry*. 1 ed. Properties and Applications. 2006, Munich: Hanser. 387.
69. Pethrick, R.A., *Polymer Structure Characterization from Nano to Macro Organization*. 1 ed. 2007, Cambridge: RSC Publishing. 321.
70. Carraher, C.E., *Polymer Chemistry*. 7 ed. 2006, Estados Unidos: CRC Press. 721.
71. Freixedas, F.G., A.C. Bauzá, and O. Soñel, *Crecimiento de los cristales*, in *Cristalización en disolución*, Reverté, Editor. 2000: Barcelona. p. 55.
72. Smith, A.P., et al., *Cryogenic Mechanical Alloying of Poly(methyl methacrylate) with Polyisoprene and Poly(ethylene-alt-propylene)*. Macromolecules, 2000. **33**: p. 2595-2604.
73. Smith, A.P., et al., *High-energy mechanical milling of poly(methyl methacrylate), polyisoprene and poly(ethylene-alt-propylene)*. Polymer 2000. **41**: p. 6271-6283.
74. Rausa, R., A. Pucci, and F. Ciardelli, *Aggration-Induced Liminescence of Polyisobutene Succini Anhydrides and Imides*. Macromolecular Chemistry and Physics 2008. **209**: p. 900-906.
75. Ugur, S. and Y. Holl, *Fluorescence Study of Film Formation from Hard/Soft Latex Blends*. e-Polymers, 2006. **37**: p. 1-20.
76. Butter, J.Y.P., et al., *Single-Molecule Spectroscopy of Uniaxially Oriented Terrylene in Polyethylene*. ChemPhysChem, 2006. **7**: p. 261-265.
77. Donati, F., et al., *Modulation of the Optical Response of Polyethylene Films containing Luminescent Perylene Chromophores*. J. Phys. Chem. , 2008. **112**: p. 3668-3679.
78. Valeur, B., *Introduction*, in *Molecular Fluorescence: Principles and Applications* Wiley-Vch, Editor. 2001: New York. p. 3-8.

79. Alzate, D.M., R. Rodríguez, and C.A. Sierra, *Rendimiento cuantico de fluorescencia en sistemas fenilvinilideno*. Revista colombiana de química, 2010. **39**: p. 309-319.
80. Cabriaes, R., *Luminiscencia en polímeros semiconductores*. Ingenierías, 2004. **7**: p. 12-16.
81. Costa, J.M., *Diccionario de química física*. 1 ed. 2005, Barcelona: Universidad de Barcelona.
82. Skoog, D.A., F.J. Holler, and T.A. Nieman, *Principios de Análisis Instrumental*. 5ta ed. 2001, Madrid: McGraw Hill/Interamericana de España. 997.
83. Albani, J.R., *Fluorescence Spectroscopy Principles*, in *Principles and Applications of Fluorescence Spectroscopy*. 2008, Blackwell Publishing Ltd. p. 88-114.
84. Valeur, B., *Molecular fluorescence: principles and applications*. 2002: Wiley-VCH. 356.
85. Wade, L.G., *Química Organica*. 5 ed. 2004, Madrid: Pearson Educación. 1296.
86. Askeland, D.R. and P.P. Phulé, *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. 4 ed. 2004, México: Cengage Learning. 1004.
87. Chanda, M. and S.K. Roy, *Industrial polymers, Specialty polymers and their applications*. 4 ed. 2009, Estados Unidos: CRC Press 432.
88. Peacock, A.J. and A. Calhoun, *Polymer Chemistry*. 2006, Munich: Hanser. 422.
89. Nicholson, J.W., *The Chemistry of polymers*. 2 ed. 1997, Cambridge: RSC Paperbacks. 206.
90. Malpass, D.B., *Introduction to industrial polyethylene*. 1 ed. 2010, Estados Unidos: Wiley. 156.

ANEXO 1

Principios de la Fluorescencia

La luminiscencia es la emisión de fotones de tipo infrarrojo, ultravioleta o visible a partir de especies excitadas electrónicamente. El término luminiscencia proviene del latín (lumen=luz) y fue empleado por primera vez por el físico e historiador Eilhardt Wiedemann en 1888 para clasificar todos aquellos fenómenos de luz que no están condicionadas de un incremento en la temperatura, es decir, son fenómenos opuestos a la incandescencia. Los diferentes tipos de luminiscencia se clasifican por el tipo de fuente de excitación (Tabla 3).

Tabla 3. Clasificación de la luminiscencia por el tipo de fuente de excitación

Fenómeno	Fuente de Excitación
Fotoluminiscencia	Absorción de luz (fotones)
Radioluminiscencia	Radiación (rayos X, α , β , γ)
Cátodoluminiscencia	Rayos Catódicos
Termoluminiscencia	Calentamiento
Quimioluminiscencia	Procesos Químicos
Bioluminiscencia	Procesos Biológicos
Sonoluminiscencia	Ultrasonido

La fotoluminiscencia se divide en fluorescencia y fosforescencia dependiendo de la naturaleza del estado excitado. Las velocidades de emisión de la fluorescencia son generalmente de 10^8s^{-1} , por lo tanto el tiempo de vida media de la fluorescencia es alrededor de los 10ns, cabe destacar que el tiempo de vida media de la sustancia fluorescente es el tiempo promedio entre su excitación y el regreso a su estado fundamental.

La fluorescencia habitualmente se presenta en compuestos aromáticos (naftaleno, antraceno, pireno, perileno, etc.), compuestos inorgánicos (iones lantánidos, cristales, compuestos dopados, etc.), compuestos organometálicos (complejos de rutenio, complejos de iones lantánidos, complejos de agentes quelatos fluorogénicos, etc.) así como algunos compuestos alifáticos insaturados pueden ser fluorescentes[76, 77].

Se ha encontrado que la fluorescencia en moléculas orgánicas se favorece cuando poseen estructuras rígidas y planas.

Generalmente, un incremento en el sistema de electrones π (grado de conjugación) permite un cambio en los espectros de absorción y emisión a longitudes de onda más grandes, así como un aumento en la intensidad de fluorescencia y rendimiento cuántico.

En la Figura 34 se muestran algunos ejemplos de hidrocarburos aromáticos lineales como el naftaleno, antraceno, naftaceno y pentaceno que tienen emisión de fluorescencia en el violeta, azul, verde y rojo del espectro electromagnético.

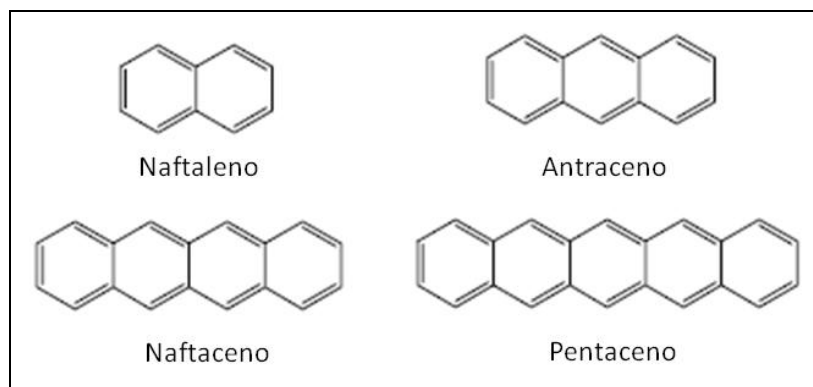


Figura 32. Moléculas aromáticas fluorescentes

Dentro de los compuestos heterocíclicos existe un grupo llamado azarenos que contienen uno o más átomos de nitrógeno en estructuras heterocíclicas (piridina, quinolina, acridina, etc.). Este grupo presenta transiciones bajas $n - \pi$, lo que explica su relativamente bajo rendimiento cuántico dentro de los hidrocarburos. En la Figura 35 se presentan algunas estructuras heterocíclicas de ésta familia.

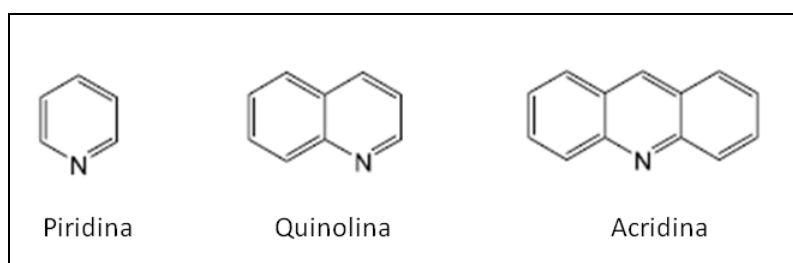


Figura 33. Estructuras de moléculas heterocíclicas fluorescentes de la familia de los azarenos.

La fluorescencia característica de estos compuestos está muy relacionada a la presencia de un solvente. En solventes próticos, como los alcoholes, pueden formar puentes de hidrógeno entre los átomos del nitrógeno

y las moléculas del solvente, propiciando una conversión de estados de transiciones bajos $n - \pi$ a estados $\pi - \pi^*$. Por lo tanto, el rendimiento cuántico de la fluorescencia es más alto que en solventes no polares[78].

Normalmente la densidad electrónica de los átomos de nitrógeno se reduce durante la excitación de la molécula, por lo tanto se reduce la capacidad de formar puentes de hidrógeno en los estados excitados. El estado fundamental es más estabilizado por los puentes de hidrogeno que por los estados excitados, generando desplazamientos hacia el rojo en los espectros de emisión cuando se analizan de solventes no polares a solventes polares. En algunos compuestos heterocíclicos como la acridina, la banda absorción $n - \pi$ es difícil de distinguir de las bandas más intensas como la de $\pi - \pi^*$.

El rendimiento cuántico o la eficacia cuántica de fluorescencia es simplemente la relación entre el número de moléculas que emiten luminiscencia respecto al número total de moléculas excitadas. Para moléculas altamente fluorescentes como la fluoresceína, la eficacia cuántica bajo determinadas condiciones se aproxima a la unidad. Las especies químicas que no presentan una fluorescencia apreciable tienen eficacias que se aproximan a cero.

Es importante resaltar que la fluorescencia rara vez es consecuencia de la absorción de radiación ultravioleta de longitud de onda menor de 250 nm, ya que tal radiación es suficientemente energética como para producir la desactivación de los estados excitados por pre-disociación o disociación.

Una molécula en su estado electrónico excitado normalmente pasa a su estado excitado más bajo mediante una serie de relajaciones vibracionales rápidas y conversiones internas que no producen emisión de radiación. De esta manera, la fluorescencia surge generalmente de una transición desde el nivel vibracional más bajo del primer estado electrónico excitado a uno de los niveles vibracionales del estado electrónico fundamental (Figura 36).

De esta forma, para la mayoría de los compuestos fluorescentes orgánicos, la radiación se produce por una transición $n - \pi$ o $\pi - \pi^*$ dependiendo de cuál de ellas sea la menos energética.

Empíricamente se observa que la fluorescencia se encuentra con más frecuencia en los compuestos en los que la transición de más baja energía es del tipo $\pi - \pi^*$ que en aquellos compuestos en los que la transición de menor energía es del tipo $n - \pi$, es decir la eficacia cuántica es mayor para las transiciones $\pi - \pi^*$ ya que estas transiciones presentan tiempos de vida medios más cortos y porque es menos probable que tengan lugar los procesos de desactivación que compiten con la fluorescencia[79].

La absorción de luz (fotones) por una cantidad de moléculas induce a los electrones a pasar de un estado electrónico fundamental S_0 a un estado excitado $S_n (n > 1)$. Una molécula excitada regresará a su estado fundamental S_0 siguiendo dos pasos sucesivos:

1.- La molécula excitada S_n regresa a un estado excitado más bajo S_1 disipando una parte de su energía en el medio que la rodea, a este fenómeno se le llama conversión interna.

2.- Del estado excitado S_1 la molécula alcanzará su estado fundamental S_0 por medio de diferentes procesos:

- Emisión de un fotón (fluorescencia).
- Parte de la energía absorbida es disipada en el medio en forma de calor.
- Las moléculas excitadas pueden liberar algo de su energía a moléculas cercanas.
- Ocurre un paso transitorio al estado excitado triplete T_1 que es de energía más baja que el estado excitado S_1 , en donde por cada estado excitado S ahí un estado T de más baja energía. El estado triplete es un estado excitado energéticamente inestable.

Por lo tanto, la des-excitación de las moléculas que se encuentran en el estado triplete pasan por procesos similares a los descritos en el estado excitado singlete S_1 :

- Emisión de un fotón (fosforescencia).
- Disipación de energía no radiativa.
- Transferencia de energía a moléculas cercanas o por colisión.

El diagrama de Jablonski es también llamado como diagrama de transiciones electrónicas [80], ya que los electrones de los cromóforos y/o

fluoróforos son los responsables de las diferentes transiciones descritas. En la Figura 36 se muestra el diagrama de Jablonski.

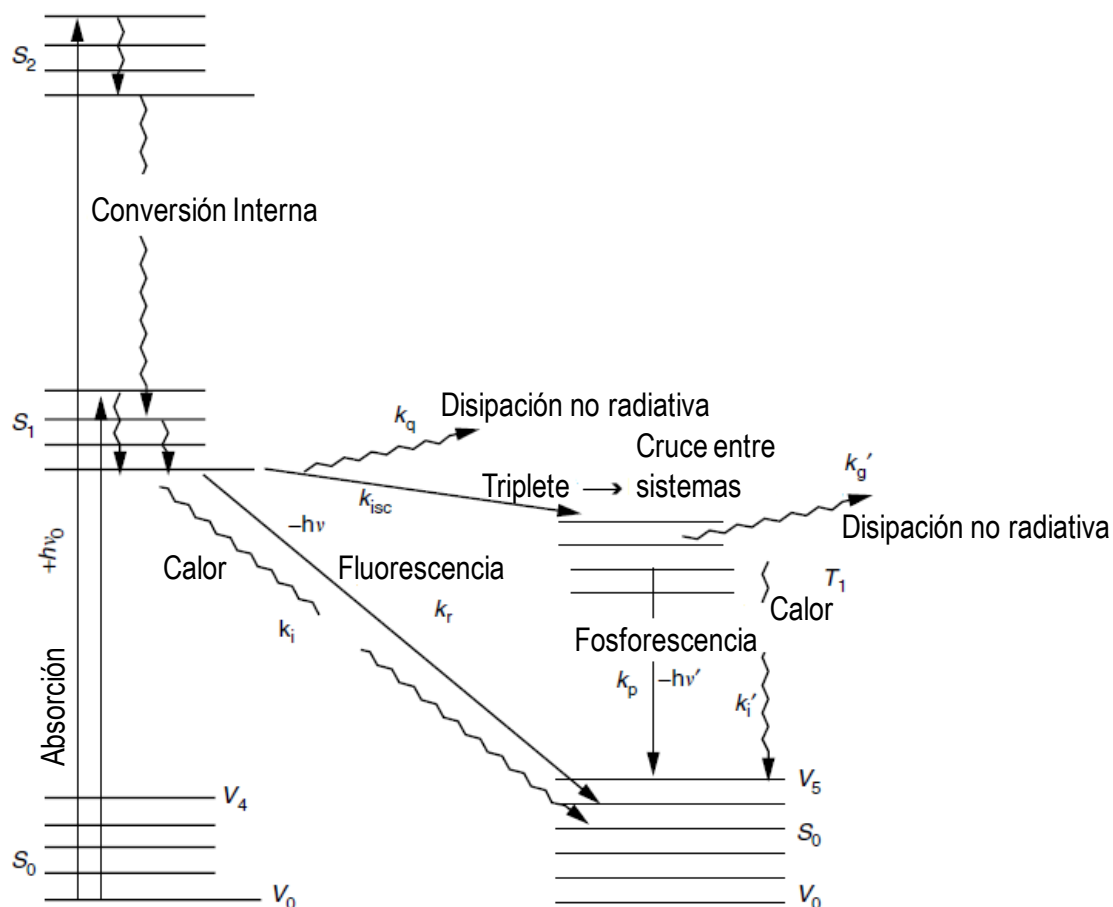


Figura 34. Diagrama de Jablonski (diagrama de transiciones electrónicas)

Un cromóforo que emite un fotón es llamado fluoróforo. Los cromóforos no necesariamente presentan el fenómeno de la fluorescencia, en este caso la energía absorbida es disipada al medio en forma de energía térmica, energía de colisión como resultado de los constantes choques con las moléculas del solvente en el cual se encuentran dispersos y por último como transferencia de energía a moléculas cercanas.

Los fluoroforos, pequeñas moléculas que pueden ser parte de otras moléculas (fluoroforos intrínsecos) o adheridos a otras moléculas (fluoroforos extrínsecos), se pueden encontrar en distintos compuestos y usarse como indicadores para el estudio de la estructura de polímeros, dinámica y metabolismo de células, etc.

Sus propiedades fluorescentes son dependientes de su estructura y del medio ambiente que los rodea, cada fluoroforo tiene sus propias características fluorescentes, por ejemplo, para el caso de los fluoroforos intrínsecos son generalmente moléculas orgánicas aromáticas, aminoácidos aromáticos y cofactores. Los fluoroforos extrínsecos se pueden ligar o incorporar covalentemente a macromoléculas tales como péptidos, proteínas, membranas o ADN[81].

ANEXO 2

Matrices Poliméricas

Definición y clasificación de los polímeros

Un polímero (del griego *muchas partes*) es una molécula de masa molecular elevada que está formado por muchas unidades más pequeñas (monómeros) que se van repitiendo y enlazándose unas a otras. Hoy en día, cuando se habla de polímeros generalmente se hacen referencia a los polímeros orgánicos sintéticos.

En menos de 150 años, la sociedad se ha rodeado de polímeros sintéticos como ropa de nylon, poliéster, alfombras de polipropileno, coches con componentes plásticos de poliuretano y ruedas de caucho sintético; por otra parte, se utilizan corazones artificiales y otros órganos hechos de polímeros de siliconas y muchos de los componentes de las computadoras, juguetes y aparatos electrodomésticos están hechos de materiales poliméricos plásticos.

Cada año se producen en el mundo alrededor de 125 millones de toneladas de polímeros sintéticos, la mayoría para ser utilizado en productos de gran consumo y el número de personal que trabaja en la producción y el desarrollo de polímeros es muy alto[10, 82-84].

Los polímeros se clasifican de varias formas distintas: según la síntesis de sus moléculas, según su estructura molecular o de acuerdo con la familia

química a la que pertenece. Una manera de clasificar a los polímeros es establecer si se trata de un polímero lineal o un polímero ramificado.

En un polímero ramificado hay cadenas primarias de polímero y cadenas más pequeñas secundarias que nacen de las principales. Cabe destacar que aún cuando se menciona la existencia de polímeros lineales, en realidad las cadenas de los polímeros no tienen forma de líneas rectas. Una mejor manera de describir los polímeros es en función de su comportamiento mecánico y térmico. En la Tabla 4 se comparan las tres categorías principales de polímeros[19, 85].

Tabla 4. Comparación de los principales polímeros

Polímero	Estructura General	Ejemplo
Termoplástico	Cadenas lineales flexibles	Polietileno, Polipropileno
Termoestables	Red Tridimensional rígida	Poliuretano
Elastómero	Moléculas en espiral	Hule natural

Polímeros termoplásticos

Los termoplásticos están formados de largas cadenas producidas al unir los monómeros; comúnmente se comportan de una manera plástica y dúctil. Las cadenas pueden o no estar ramificadas. Las cadenas individuales están

entrelazadas. Entre los átomos de cadenas diferentes existen enlaces de van der Waals que son relativamente débiles.

En los termoplásticos las cadenas se pueden desenlazar mediante la aplicación de un esfuerzo a la tensión. Estos polímeros pueden ser amorfos o cristalinos que al calentarse se ablandan y se funden. Se procesan en ciertas formas calentándolos a temperaturas elevadas y es posible reciclarlos con facilidad[86].

Polietileno Lineal de Baja Densidad

A finales de 1970, la compañía química Dow comenzó a producir polietileno usando un proceso en solución, basado en catalizadores de Ziegler – Natta. Las resinas fueron obtenidas a bajas presiones y densidades en un sistema derivado esencialmente de la tecnología de alta densidad (Ziegler – Natta).

Se emplean comonómeros de alto punto de ebullición (1-hexeno y 1-octeno) para producir polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) el cual tiene propiedades mecánicas superiores y da la posibilidad de la obtención de películas. Una diferencia de los productos de Dow en solución y los productos en fase gas, es que son producidos en forma de pellets estándar con la incorporación de aditivos necesarios.

El polietileno es parcialmente amorfo y cristalino, la linealidad de sus cadenas permite un mejor empaquetamiento de moléculas y por lo tanto mayor grado de cristalinidad, aunque por otro lado las ramificaciones reducen la

cristalinidad. Si se incrementa el grado de cristalinidad, el polímero muestra un incremento en la densidad, dureza, rigidez, resistencia a la tracción, al calor, a fluir y opacidad, aunque se reduce la resistencia a la ruptura por esfuerzos mecánicos, permeabilidad y fuerza al impacto. En la tabla 5 se muestra la comparación de las propiedades de los distintos tipos de polietileno.

Tabla 5. Propiedades de distintos tipos de polietileno

Material	Estructura de cadena	Densidad (g/cm³)	Cristalinidad (%)	Proceso
LDPE	Ramificada	0.912 – 0.94	50	Alta presión
LLDPE	Lineal/poco ramificada	0.92 – 0.94	50	Baja presión
HDPE	Lineal	0.958	90	Baja presión

El polietileno tiene excelente resistencia química ya que no es afectado ante la presencia de ácidos, bases o sales. Las otras características del polietileno que lo han llevado a su uso generalizado son su bajo costo, la capacidad de procesarse fácilmente, excelentes propiedades de aislamiento eléctrico, resistencia y flexibilidad incluso a bajas temperaturas, ausencia de olor y toxicidad, claridad razonable en películas de poco espesor y la permeabilidad suficientemente al vapor de agua que es necesaria para el envasado, la construcción y aplicaciones agrícolas.

Los principales mercados para LLDPE son en envasado y laminado, mientras que el HDPE se usa principalmente en moldeo por soplado para

productos como botellas de leche, recipientes para de cosméticos y usos domésticos, tanques de combustible, así como en tuberías y cables[46, 86].

Químicamente, el LLDPE puede ser descrito como un copolímero lineal de polietileno con comonómeros olefinicos alfa en cadenas de etileno. Son producidos generalmente a bajas presiones y temperaturas, por medio de la reacción de copolimerización de etileno con olefinas tales como buteno, hexano, octeno, en presencia de catalizadores.

Las propiedades del polímero como el peso molecular, distribución de pesos moleculares, cristalinidad y densidad son controladas por las condiciones de operación del reactor y características del catalizador. El proceso de obtención en fase gaseosa del LLDPE es muy flexible para la producción de resinas de tipo comercial.

La estructura molecular del LLDPE difiere significativamente de la del LDPE, ya que el LDPE tiene una estructura muy ramificada y el LLDPE tiene la estructura molecular lineal de polietileno de alta densidad, aunque tiene menos cristalinidad y densidad que este último.

La resistencia a la ruptura por tensión del LLDPE es considerablemente más alta que la del LDPE pero con el mismo índice de fusión y densidad. Comparaciones similares se pueden hacer con respecto a la resistencia a la perforación, tracción, alargamiento y la resistencia de bajas y altas temperaturas. De esta manera el LLDPE permite que su procesamiento genere un producto más fuerte.

El LLDPE está reemplazando al LDPE convencional en muchas aplicaciones y procesamientos, debido a la combinación de una producción económica y a las características favorables del rendimiento del producto. Para muchos procesos de procesamiento (moldeo por soplado, moldeo por inyección, moldeo rotacional, etc.) existe maquinaria empleada para el LDPE que se puede utilizar para procesar el LLDPE. De igual manera, las películas de LLDPE pueden ser tratadas, estampadas y selladas utilizando el mismo equipo para el LDPE.

Las películas de LLDPE proporcionan una mejor resistencia a la perforación, alta resistencia a la tracción y al impacto, presenta excepcionales propiedades a bajas temperaturas. Las resinas pueden ser obtenidas con espesores inferiores a 0.5 mm sin cortes o rupturas por la presencia de burbujas, combinando una alta claridad, brillo y dureza. Las películas de LLDPE están siendo cada vez más utilizadas en el empaquetado de alimentos tales como bolsas de hielo, así como en bolsas de venta de mercancías, revestimientos industriales y bolsas para ropa.

Las partes de LLDPE obtenidas por el proceso de soplado son usadas principalmente para la fabricación de juguetes, botellas y forros que proveen alta resistencia a la flexión y al agrietamiento. La combinación de bajo peso de las piezas obtenidas con una resistencia a las condiciones ambientales y buenas propiedades dieléctricas, hacen al LLDPE un excelente material aislante y en aplicaciones de recubrimiento.

La estructura molecular del LLDPE se muestra en la Figura 37. Las ramificaciones más comúnmente encontradas son los grupos etil, butil o hexil, pero también pueden presentar otros diferentes grupos alquilo. Una separación promedio entre las ramificaciones a lo largo de la cadena principal es del orden de 25 a 100 átomos de carbono. El LLDPE puede también presentar pequeñas ramificaciones de más larga longitud, pero no al mismo grado de complejidad que del LDPE[46, 65, 87].

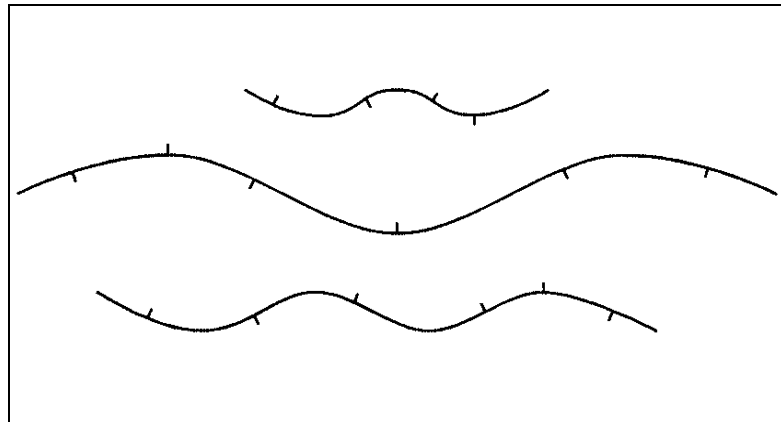


Figura 35. Estructura del polietileno lineal de baja densidad

Polipropileno

El polipropileno es el tercer plástico más importante desde el punto de vista de las ventas y es uno de los de más bajo costo puesto que pueden sintetizarse de materiales petroquímicos de bajo costo.

El polipropileno al tener un grupo metilo cada dos átomos de carbono de su cadena polimérica principal restringe la rotación de las cadenas, produciendo un material más duro y menos flexible. Los grupos metilo de las cadenas también aumentan la temperatura de transición vítrea, por ello el polipropileno tiene temperatura de fusión y de deformación por calor mayor que el polietileno. Mediante el uso de catalizadores estereoespecíficos, se puede preparar polipropileno isotáctico con un punto de fusión entre 165 a 177°C, por lo que este material puede ser sometido a temperaturas de unos 120°C sin deformación.

El polipropileno tiene un buen equilibrio de propiedades interesantes para producir muchos productos manufacturados. Estas propiedades incluyen una buena resistencia química, a la humedad y al calor, además de una baja densidad (0.09 a 0.91g/cm³), buena dureza superficial estabilidad dimensional. El polipropileno también tiene una notable flexibilidad y puede utilizarse en productos articulados. Esto unido al bajo costo de su monómero (propileno) hace de este polímero un material termoplástico muy competitivo.

Dentro de las principales aplicaciones del polipropileno se pueden mencionar que se usan en el desarrollo de utensilios domésticos, piezas de dispositivos, empaquetado, material de laboratorio y botellas de diversos tipos. En el transporte, los copolímeros de polipropileno con gran resistencia al impacto han sustituidos a los cauchos duros en las carcasas de baterías y se utilizan resinas similares como revestimientos de protección y contra salpicaduras.

El propileno con relleno tiene aplicaciones en la tapicería de automóviles y en conductos de calefacción que precisan de alta resistencia a la deformación de calor. También el homopolímero del polipropileno se utiliza ampliamente como material de protección y refuerzo en el transporte de mercancías. Se usa en la fabricación de sacos, bolsas, cajas y contenedores[88-90].

Generalmente no es posible generar un polipropileno 100% isotáctico a escala comercial. Con los catalizadores de la actualidad es posible obtener polímeros que superan el 95% de isotacticidad (porcentaje se determina cuando se tiene ciclos de 5 unidades repetitivas que sean isotácticas), las ventajas de tener la forma isotáctico en el polímero es que se incrementa el grado de cristalinidad. El grado de cristalinidad del polipropileno se encuentra en el rango de 40 a 70%, esto le confiere una mejora en sus propiedades mecánicas[46]. En la Figura 38 se muestran las estructuras moleculares del polipropileno y su de su arreglo isotáctico.

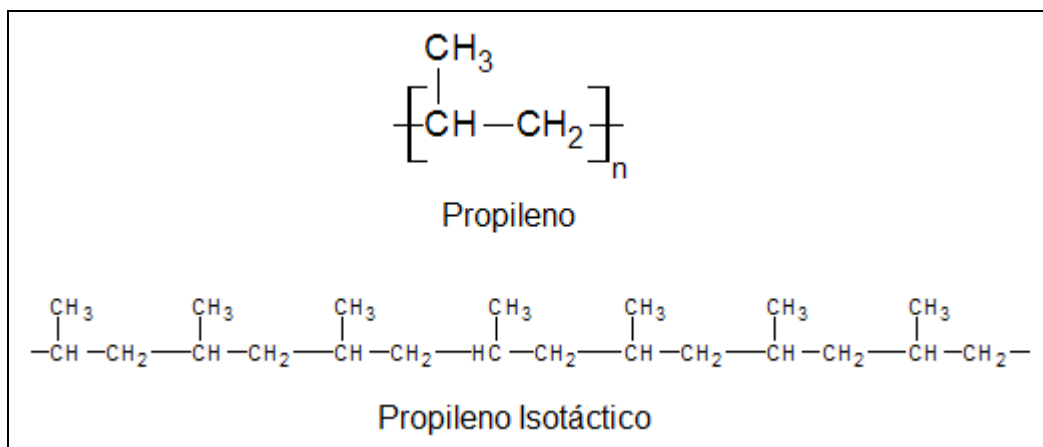


Figura 36. Estructura del polipropileno

Polipropileno injertado con anhídrido maleico

De los polímeros sintéticos más y utilizados se encuentra el PP, el cual por poseer excelentes propiedades, es utilizado en una amplia gama de productos finales formados mediante procesos de extrusión o de inyección. La producción industrial de este polímero ha experimentado un crecimiento extraordinario en la última década debido a su bajo costo, sus buenas propiedades térmicas y mecánicas y su utilización en mezclas poliméricas y compositos.

Las propiedades del PP son similares a las del polietileno, pero difiere de éste en su densidad menor, intervalo de temperatura de uso más amplio, punto de fragilidad más alto, mayor rigidez y como desventaja es su facilidad de oxidarse y posee baja resistencia al impacto. Uno de las principales limitaciones que éste material tiene es su falta de polaridad lo que no permite su compatibilización con otros polímeros de ingeniería como son las poliamidas, poliésteres, policarbonatos y elastómeros entre otros. Por lo tanto sus aplicaciones en algunas áreas de importancia tecnológica, como el desarrollo de nuevos materiales están limitadas.

Una de las formas de mejorar las propiedades del PP es poder compatibilizarlo con otros materiales, sean éstos cargas minerales, materiales de refuerzo u otros polímeros que en su mayoría contienen grupos polares en su estructura. Siendo el PP un polímero no-polar, es prácticamente

incompatible con otros polímeros como también con los aditivos ya mencionados.

La introducción de grupos funcionales polares en las cadenas del PP permite lograr una mayor compatibilidad de éste con otros polímeros y mayor interacción para obtener una dispersión homogénea de aditivos y cargas inorgánicas como son carbonato de calcio, talco o mica y fibras de vidrio, todos ellos empleados como materiales de refuerzo.

El PP funcionalizado es utilizado como compatibilizante en mezclas de éste con otros polímeros como también con aditivos, cargas y materiales de refuerzo para promover interacciones específicas entre los componentes de la mezcla. En la actualidad existe una gran cantidad de mezclas de polímeros que se están preparando con PP funcionalizado utilizado como agente de compatibilización.

Generalmente el anhídrido maleico y los alquil maleatos, han sido los monómeros más utilizados en la modificación de polietilenos y polipropilenos, el modo en que tiene lugar la incorporación del anhídrido maleico ha sido objeto de múltiples investigaciones y en general ha sido establecido que el maleico injertado está constituido por unidades individuales sin que existan oligómeros de varias unidades, pendientes de la cadena principal, como consecuencia de la baja reactividad de los radicales maleico frente a su propio monómero. Otras reacciones como entrecruzamiento, desproporción y degradación pueden lugar simultáneamente, dando lugar a materiales heterogéneos. En la figura 39 se

muestra la estructura química del polipropileno injertado con anhídrido maleico.[88, 89]

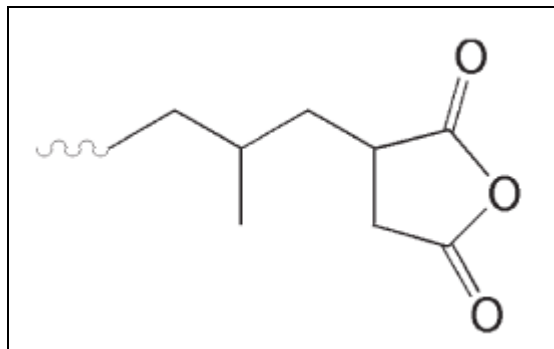


Figura 37. Estructura del polipropileno injertado con anhídrido maleico

ANEXO 3

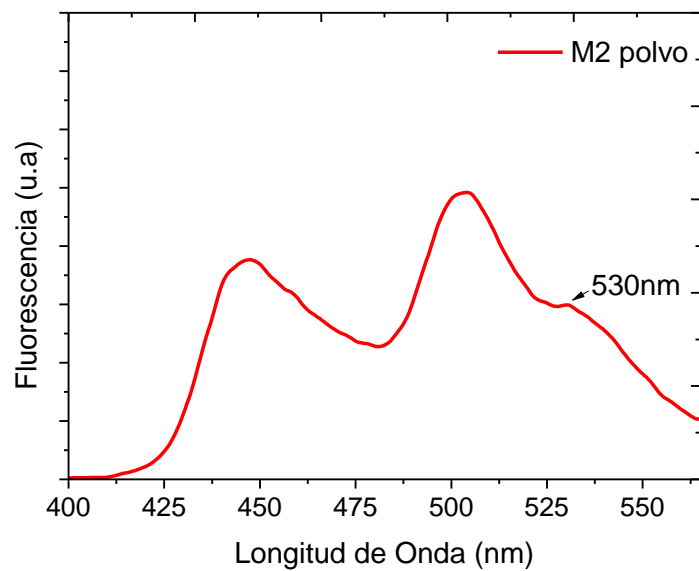


Figura 38. Espectro de emisión de producto M2 en estado sólido.

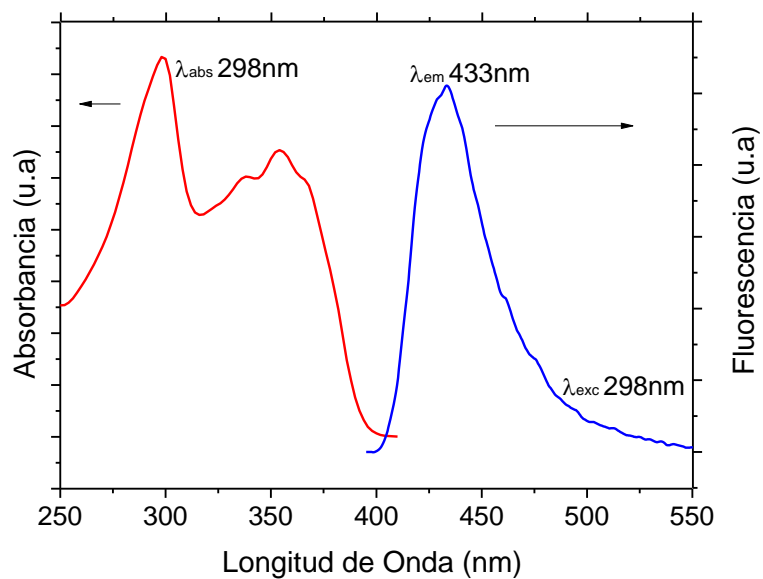


Figura 39. Espectros de absorbancia y emisión del producto M2 en solución.

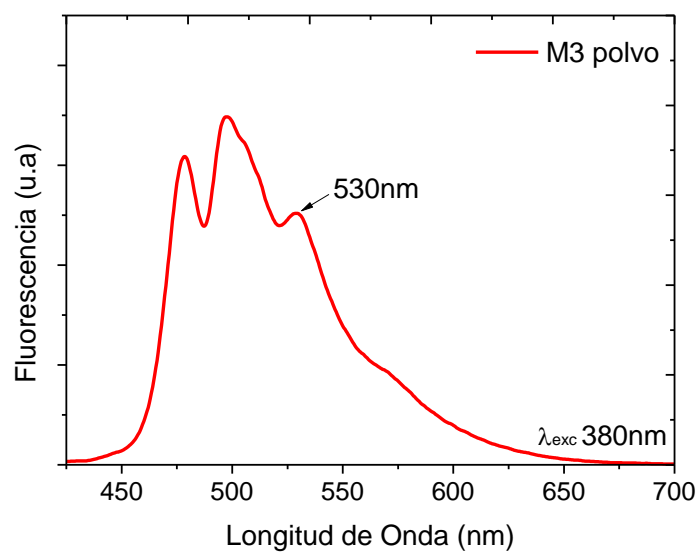


Figura 40. Espectro de emisión del producto M3 en estado sólido.

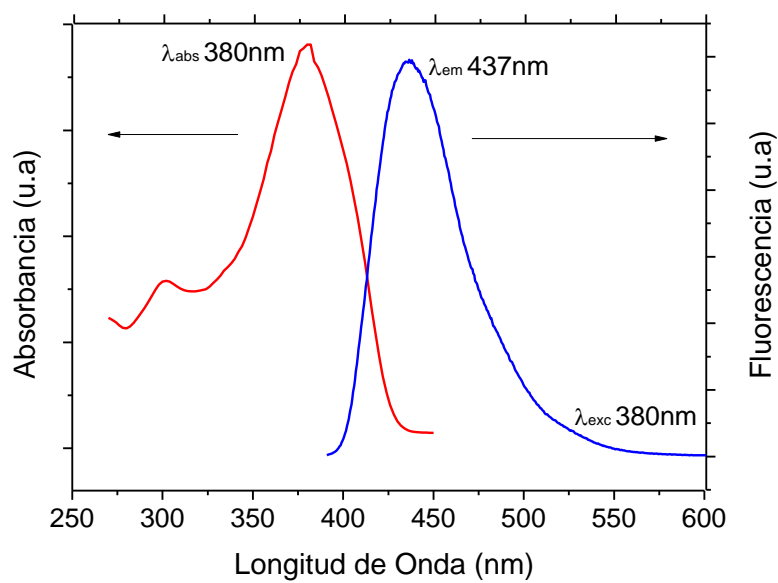


Figura 41. Espectro de absorbancia y emisión del producto M3 en solución.

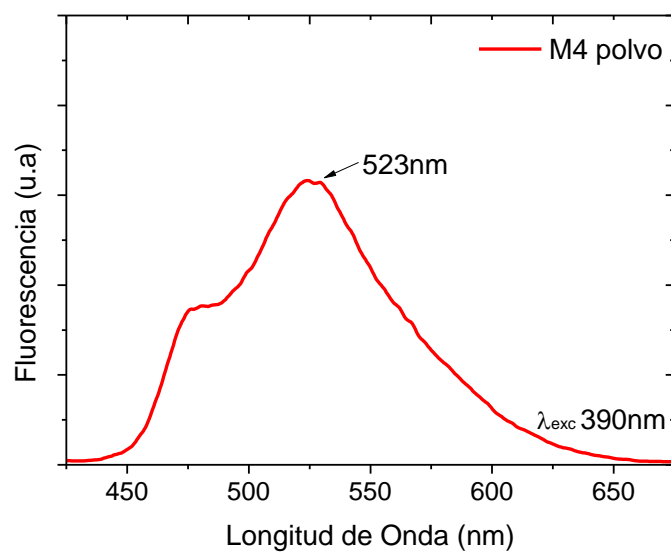


Figura 42. Espectro de emisión del producto M4 en estado sólido.

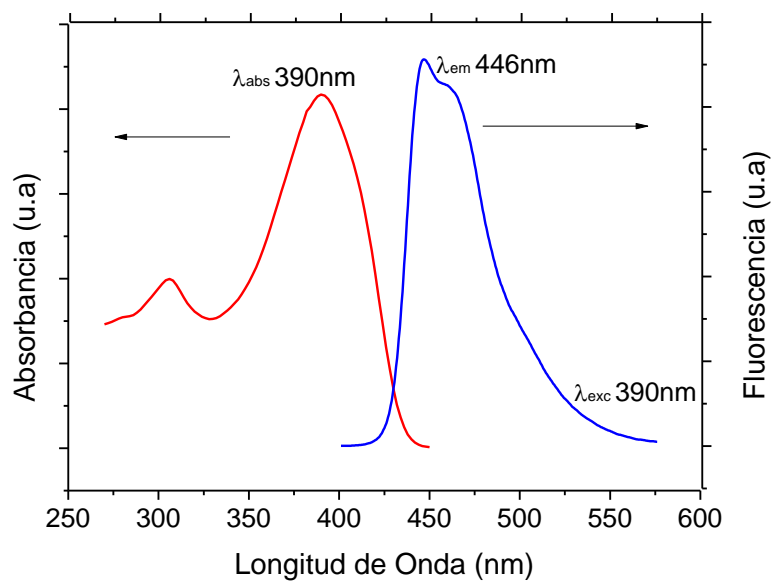


Figura 43. Espectros de absorbancia y emisión del producto M4 en solución.